

**Eisen-Stickstoff-modifizierte,
mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
für die elektrokatalytische Reduktion von
Sauerstoff**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Thorsten Schilling
aus Darmstadt

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent:	Prof. Dr. Rolf Schäfer
Tag der Einreichung:	19.05.2010
Tag der mündlichen Prüfung:	05.07.2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2006 bis Mai 2009 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus durchgeführt. Teile dieser Arbeit wurden zudem im Fachbereich Analytische Chemie - Elektroanalytik und Sensorik an der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

T. Schilling, M. Bron:

„Oxygen reduction at Fe-N-modified multi-walled Carbon-Nanotubes in acidic electrolyte”
Electrochim. Acta, **2008**, 53, 5379-5385.

M. Bron, W. Xia, X. Chen, C. Jin, S. Kundu, T. Nagaiah, R. Chetty, T. Schilling, N. Li, W. Schuhmann, M. Muhler:

„Elektrokatalyse in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren: Kohlenstoffnanoröhren-basierte Katalysatoren und neuartige Untersuchungsmethoden“
Chem. Ing. Tech., **2009**, 81, 581-589.

K. Prehn, A. Warburg, T. Schilling, M. Bron, K. Schulte:

„Towards nitrogen-containing CNTs for fuel cell electrodes”
Compos. Sci. Technol., **2009**, 69(10), 1570-1579.

T. Schilling, A. Okunola, J. Masa, W. Schuhmann, M. Bron:

„Carbon-Nanotubes modified with electrodeposited metal porphyrins and phenanthrolines for electrocatalytic applications”
Electrochim. Acta, in press

Vorträge

A. Okunola, T. Schilling, W. Schuhmann, M. Bron:

"Electropolymerised Metalloporphyrines for Electrocatalytic Applications"

7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, 22.-25. März **2009**, Szczyrk, Polen

T. Schilling, A. Okunola, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, M. Bron:

"Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an Metallporphyrin-modifizierten Kohlenstoff-Nanoröhren"

3. Doktorandentagung, 15.-17. Februar **2009**, Attendorn

M. Bron, A. Okunola, T. Schilling:

"Fe/N-modified Carbon-Nanotubes for electrocatalysis in PEM fuel cells"

CarboCat III, 9.-12. November **2008**, Berlin

M. Bron, S. Kundu, W. Xia, T.C. Nagaiah, T. Schilling, J.H. Bitter, M. Muhler, W. Schuhmann:

"Nitrogen-functionalised Carbon-Nanotubes for oxygen reduction"

Electrochemistry, 6.-8. Oktober **2008**, Gießen

Poster-Präsentationen

T. Schilling, A. Okunola, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, M. Bron:

"Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an Metallporphyrin-modifizierten Kohlenstoff-Nanoröhren"

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März **2009**, Weimar

T. Schilling, M. Bron:

"Fe/N-modified multi-walled Carbon-Nanotubes (MWCNTs) for electrocatalytic applications"

59. Jahrestagung der International Society of Electrochemistry, 7.-12. September **2008**, Sevilla, Spanien

T. Schilling, M. Bron:

"Eisen-Stickstoff-modifizierte Carbon-Nanotubes für elektrokatalytische Anwendungen"

41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27. -29. Februar **2008**, Weimar

T. Schilling, C. Clauss, M. Schwarz, E. Kroke, M. Bron:
"Iron-nitrogen containing carbons for electrocatalysis"
106. Bunsentagung, 17. – 19. Mai **2007**, Graz, Österreich.
PCCP-Posterpreis.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen dafür danken, die mich in der Zeit meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus, der mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen hat und mir trotz des fremden Arbeitsgebietes Asyl gegeben hat. Weiter dafür, dass er mir immer mit Rat und hilfreichen Anregungen zur Seite stand. Die fachlichen Gespräche über die NBA werde ich vermissen.

In gleichem Maße möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Michael Bron danken, der mir geholfen hat mich in die Thematik einzuarbeiten. Die Gespräche und Diskussionen mit Ihm waren immer konstruktiv und haben mir in den drei Jahren sehr geholfen. Ich wünsche ihm und seiner Familie einen gelungenen Start in Halle und einen guten Arbeitskreis.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen.

Ein ganz herzlicher Dank geht an alle Leute, die mit Messungen zu dieser Arbeit beigetragen haben: Florian Klasovsky, Torsten Schulz (TEM), Cosmin Contiu (TG/MS) und Shankamala Kundu (XPS).

Ich danke auch Corinna Clauss, Markus Schwarz und Edwin Kroke von der Bergakademie in Freiberg für die Zusammenarbeit und die Bereitstellung von C_6N_{16} . Kirsten Prehn danke ich für die gelungene Kooperation und die Synthese der stickstoffhaltigen Carbon-Nanotubes.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus möchte ich recht herzlich für das hervorragende Arbeitsklima danken. Ein besonderer Dank gilt Marcus Bonifer und Martin Lucas für ihre Hilfsbereitschaft bei großen und kleinen Problemen. Ein spezieller Dank geht an das Lauf- und Marathonteam um Gisela Schaffert, Kerstin Lehnert und Claudia Volckmar für die vielen Läufe und guten und immer motivierenden Gespräche - sowohl naturwissenschaftlicher als auch privater Art.

Bei Peter Bauer, Dominik Ruppert und Arne Bienholz möchte ich mich für die besonders gute Atmosphäre während der Arbeitszeit aber auch abseits davon bedanken. Danke allen für diese schöne Zeit.

Ich möchte mich auch bei Studenten bedanken, die durch ihre Vertiefungs- (Elisabeth Paki) und Diplomarbeiten (Rongbing Wang) zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann in Bochum für die freundliche Aufnahme eines Hessen. Hier gilt ein spezieller Dank den Volleyball- und Fußball-Teams. Die Gespräche dieser Zeit vor allem mit Michaela, Steffi, Yvonne, Bettina, Kasia, Christian, Thomas und allen anderen möchte ich nicht missen. Danke für die tolle Zeit.

Ein sehr großer Dank geht auch an meine Familie, ohne die ich nie soweit gekommen wäre. Danke für Eure Unterstützung.

Desweiteren möchte ich Andrea für ihre Unterstützung, Hilfsbereitschaft und Liebe danken. Dein Zuspruch war immer Motivation und Inspiration für mich. Schön, dass es dich gibt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Stand der Wissenschaft und Technik	12
2.1	Sauerstoffreduktion.....	12
2.1.1	Allgemeine Grundlagen	12
2.1.2	Mechanismus der Sauerstoffreduktion	13
2.1.3	Problematik der Sauerstoffreduktion- Begriff der Überspannung.....	20
2.1.4	Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion	21
2.2	Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion auf Basis	
	thermisch behandelte Übergangsmetalle (M-N/C-Katalysatoren)	23
2.2.1	Aktivzentren in M-N/C-Katalysatoren.....	25
2.2.2	Präparationseinflüsse auf die katalytischen Eigenschaften von	
	M-N/C-Katalysatoren	32
2.3	Carbon-Nanotubes (CNTs).....	42
2.3.1	Morphologie	42
2.3.2	Eigenschaften von Carbon-Nanotubes	44
2.3.3	Herstellung von Carbon-Nanotubes	45
2.3.4	Carbon-Nanotubes in der Sauerstoffreduktion.....	46
2.3.5	Funktionalisierung von Carbon-Nanotubes durch eine oxidative Vorbehandlung...47	
3	Aufgabenstellung.....	52
4	Experimenteller Teil	56
4.1	Synthese der Sauerstoffreduktionskatalysatoren	56
4.1.1	Vorbehandlung von kommerziellen MWCNTs.....	56
4.1.2	Modifizierung der MWCNTs mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren	60
4.1.3	Hochtemperaturschritt (Pyrolyse)	65
4.1.4	Untersuchung der Hochtemperaturbehandlung	67
4.2	Messapparatur und Messparameter	70
4.2.1	Elektrochemischer Messstand	70
4.2.2	Allgemeine Durchführung der elektrochemischen Messungen.....	75
4.2.3	Charakterisierung der Katalysatoren.....	80
5	Ergebnisse und Diskussion.....	82
5.1	Verifizierung der Sauerstoffreduktionsaktivität von mit	
	Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs	82
5.1.1	Zyklovoltammetrie	83
5.1.2	Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode.....	86

5.2	Präparationseinflüsse auf die katalytische Aktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs	91
5.2.1	Einfluss der verwendeten Eisen-Stickstoff-Verbindung	91
5.2.2	Einfluss des Massengehaltes der Eisen-Stickstoff-Verbindung	94
5.2.3	Einfluss der Eigenschaften der MWCNTs	95
5.2.4	Einfluss des Stickstoffgehaltes	109
5.2.5	Einfluss von Haltezeit und Aufheizrate während der Pyrolyse	124
5.2.6	Untersuchung einer alternativen Präparationsmethode auf Basis der elektrochemisch induzierten Pulsabscheidung	127
	1) FeTMPP-Cl als Eisen-Stickstoff-Verbindung	129
	2) Fe(phen) ₃ als Eisen-Stickstoff-Verbindung	131
5.3	Untersuchungen der Stabilität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs	140
5.4	Untersuchung des Pyrolyseprozesses und der Vorgänge während der Bildung der Aktivzentren	143
5.4.1	FeTMPP-Cl imprägnierte, unmodifizierte MWCNTs	143
5.4.2	FeTMPP-Cl imprägnierte, mit C ₆ N ₁₆ vorbehandelte MWCNTs	159
5.4.3	FeTMPP-Cl imprägnierte, bei 850 °C vorbehandelte MWCNTs	167
5.5	Untersuchung des elektrokatalytischen Schrittes der Sauerstoffreduktion mittels Impedanzmessungen	174
5.5.1	Vorbemerkung	174
5.5.2	Einfluss verschiedener Messparameter auf das Impedanzspektrum	174
6	Zusammenfassung	196
7	Anhang	199
7.1	Grundlagen der elektrochemischen Messmethoden	199
7.1.1	Zyklovoltammetrie (cyclic voltammetry, CV)	199
7.1.2	RDE-Methode (Rotierende Scheibenelektrode Rotating-Disc-Electrode)	202
7.1.3	Impedanz	209
7.1.4	Elektrochemisch induzierte Pulsabscheidung	215
7.2	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	216
8	Literatur	219

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund des weltweit steigenden Energieverbrauchs gewinnt die Suche nach ressourcen- und umweltschonenden Technologien der Energieumwandlung zunehmend an Bedeutung. Ein in dieser Richtung viel versprechender Ansatz sind Brennstoffzellen, deren Grundprinzip bereits 1839, also noch vor der Entwicklung des Verbrennungsmotors und der Dampfturbine, durch den Physiker Sir William Grove, entdeckt wurde. Brennstoffzellen (**Fuel Cells FC**) zeichnen sich durch einige herausragende Eigenschaften aus, die im Hinblick auf eine zukunftsorientierte und umweltschonende Energiepolitik von großem Interesse sind:¹⁻⁴

- Hohe Wirkungsgrade: die in geeigneten Brennstoffen gespeicherte chemische Energie kann in Brennstoffzellen direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Dies führt im Vergleich zu den derzeit eingesetzten Dampfturbinen zu hohen Wirkungsgraden (83 % gegenüber 60 %).
- Geringe Schadstoffemission: beim Betrieb der Brennstoffzelle mit Wasserstoff und Sauerstoff entsteht als Reaktionsprodukt nur Wasser; dies ist besonders auf eine mögliche Anwendung von Brennstoffzellen in Automobilen von großem Interesse, wo die standardmäßig eingesetzten Verbrennungsmotoren zu einer übermäßigen Produktion von CO₂ und NO_x führen.
- Geringe Lärmbelästigung: Brennstoffzellen zeichnen sich durch eine leise Betriebsweise aus.
- Einsatz in unterschiedlichen Anwendungsgebieten: der modulare Aufbau von Brennzellen erlaubt höchstmögliche Flexibilität und macht die Brennstoffzelle zu einer vielseitig anwendbaren Energieerzeugungstechnik, deren Anwendungsspanne von Kleingeräten (z.B. Notebooks) bis zur Großanlage reicht.

Besonders viel versprechende Beispiele von Brennstoffzellentypen sind die Polymerelektrolytbrennstoffzelle (**P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane, PEM-FC) und die damit eng verwandte Direktmethanolbrennstoffzelle (**D**irect **M**ethanol, DMFC). Beide zeichnen sich durch eine geringe Arbeitstemperatur von 80 bis 100 °C aus und eignen sich daher unter anderem für Anwendungen in der Automobilindustrie,⁵ was bereits erfolgreich mit Prototypen (z.B. Opel, DaimlerCrysler, Ford oder Honda) demonstriert wurde.⁶

Der schematische Aufbau einer Brennstoffzelle ist am Beispiel einer PEM-FC in Abbildung 1-1 auf Seite 10 dargestellt.

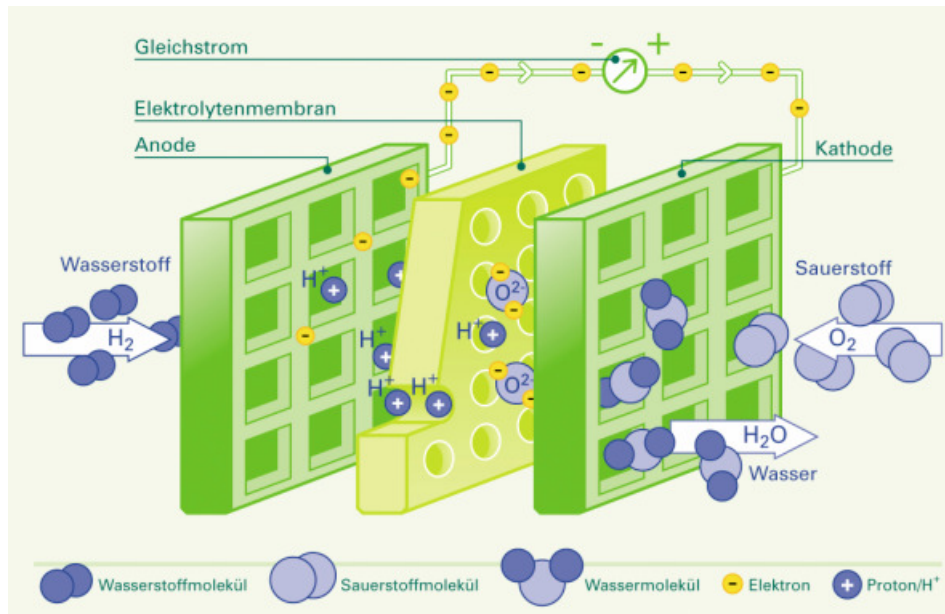


Abbildung 1-1 Grundlegender Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.⁷

Zentrale Einheit der Brennstoffzelle ist eine protonenleitende Elektrolytmembran, die zwei Elektroden (Anode/Kathode) voneinander separiert. Durch die räumliche Trennung der Edukte (im Falle einer PEM-FC Wasserstoff und Sauerstoff) ist sichergestellt, dass die chemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nicht explosionsartig als Knallgasreaktion abläuft, sondern kontrolliert durchgeführt wird. Die Elektroden sind außerhalb der Zelle elektrisch mit einem Stromverbraucher, der elektrischen Last, verbunden. Im äußeren Stromkreis wird der elektrische Strom durch Elektronen übertragen, in der Elektrolytmembran erfolgt der Ladungstransfer durch ionische Leitung.

Im Fall einer PEM-FC wird an der Anode Wasserstoff oxidiert.



Die dabei freigesetzten Elektronen gelangen über den äußeren Stromkreis zur Kathode, wo sie zusammen mit den durch die Elektrolytmembran diffundierenden Protonen den Sauerstoff zu Wasser reduzieren.



Die Elektrolytmembran ist nicht elektronenleitend. So ist sichergestellt, dass die übertragenen Elektronen nur über den äußeren Stromkreis fließen und dort elektrische Arbeit verrichten. Dadurch ist es möglich chemische Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln.

Damit sowohl die Wasserstoffoxidation als auch die Sauerstoffreduktion mit nennenswerter Geschwindigkeit ablaufen, ist für beide Reaktionen ein Katalysator notwendig. Der standardmäßig

eingesetzte Katalysator für beide Reaktionen basiert auf Platin, welches in Form von Nanopartikeln auf ein leitendes Kohlenstoffmaterial (üblicherweise Ruß) aufgebracht wird (Pt/C). Dieser Katalysator weist derzeit die mit Abstand höchste Aktivität und chemische Stabilität auf. Jedoch sind auch Nachteile dieses Edelmetallkatalysators bekannt. So stehen die hohen Kosten des Platins einer breite Markteinführung der Brennstoffzelle im Wege.⁸ Aus diesem Grund haben Brennstoffzellen – abgesehen von Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt – bisher noch keine signifikanten Marktanteile erringen können. Der steigende Bedarf an Platin für Abgaskatalysatoren wird in naher Zukunft sogar noch zu einer Verteuerung des Platins führen. Für den mobilen Einsatz der Brennstoffzelle wäre es von Vorteil, die Zelle mit Sauerstoff aus zuvor angesaugter Luft zu betreiben. Diese enthält jedoch Verunreinigungen, die leicht zu einer Inhibierung des Katalysators führen können.

Daher ist die Suche nach alternativen, platinfreien Brennstoffzellenkatalysatoren ein aktuelles Forschungsthema.

Auf dem Gebiet der Kathodenkatalysatoren für die Sauerstoffreduktion richtet sich das Interesse neben anderen Materialsystemen (z.B. Rutheniumchalkogenide und Platin-Übergangsmetall-Legierungen) vor allem auf mit Übergangsmetall-Stickstoff-Zentren modifizierte Kohlenstoffträger (meist Ruß).⁸⁻¹¹ Als Ausgangspunkt für diese Zentren dienen z.B. bei hohen Temperaturen behandelte (pyrolysierte) makrozyklische Chelatbasierte Übergangsmetallkomplexe (z.B. Übergangsmetallporphyrine oder Übergangsmetallphthalocyanine).⁸⁻¹³ Durch eine Temperaturbehandlung steigen sowohl die Aktivität als auch die Stabilität der Katalysatoren an.¹⁴ Trotz signifikanter Fortschritte reicht die bisher erzielte Aktivität der mit Übergangsmetall-Stickstoff-Zentren modifizierten Ruße noch nicht für einen Austausch des Platins aus.

Gasteiger et al. konnten in einem grundlegenden Bericht zeigen, dass das größte Problem dieser Katalysatorklasse die im Vergleich zu den Pt/C-Katalysatoren nur sehr geringe Dichte der Aktivzentren (**S**ite **D**ensity, SD) ist.⁸ Erschwerend kommt hinzu, dass die eindeutige Struktur der Aktivzentren noch umstritten ist.

Die zentrale Aufgabenstellung bzgl. der mit Übergangsmetall-Stickstoff-Zentren modifizierten Ruße lautet demnach, die Natur und die Bildung des Aktivzentrums genauer zu untersuchen und im nächsten Schritt experimentelle Methoden zu finden, um die Zentrendichte gezielt zu erhöhen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Sauerstoffreduktion

2.1.1 Allgemeine Grundlagen

Nicht zuletzt aufgrund ihrer Bedeutung in der elektrochemischen Energieerzeugung in Brennstoffzellen und Batterien, oder in Korrosionsprozessen ist die Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction, ORR) ein hochaktuelles Forschungsthema in der Elektrochemie.

Die Sauerstoffreduktion gehört zu den Mehrphasenreaktionen. Unter diesem Begriff versteht man Reaktionen, in welchen ein gasförmiger und ein flüssiger, bzw. ein in einer Flüssigkeit gelöster Stoff über einen Feststoff, den Katalysator, miteinander reagieren.

Die einzelnen Schritte einer solch heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktion sind im Folgenden allgemein und für den Fall einer Sauerstoffreduktion im sauren Medium kurz zusammengefasst (Abbildung 2-1, Seite 13):^{15,16}

- 1) Stoffübergang des gasförmigen Edukts (Sauerstoff) aus der Gasphase über die Gas-Flüssig-Phasengrenze in die Flüssigkeit (Elektrolyt).
- 2a) Diffusion des Edukts durch die Flüssig-Fest-Phasengrenze (Nernstsche Diffusionsschicht) zum Katalysator (Filmdiffusion).
- 2b) Diffusion des Edukts innerhalb der Poren des Katalysators bis hin zum Aktivzentrum (Porendiffusion).
- 3) Adsorption des Edukts an der katalytisch aktiven Oberfläche.
- 4) Chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche; Übertragung von Elektronen von der Elektrode in die antibindenden Molekülorbitale des Sauerstoffs.
- 5) Desorption des Produkts (Wasser oder Wasserstoffperoxid).
- 6a) Diffusion des Produkts innerhalb der Poren des Katalysators an die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels (Porendiffusion).
- 6a) Diffusion des Produkts durch die äußere Flüssigkeitsgrenzschicht in die Hauptphase der Flüssigkeit (Elektrolyt, Filmdiffusion).
- 7) Konvektion des Produkts in die Hauptphase der Flüssigkeit (Elektrolyt).

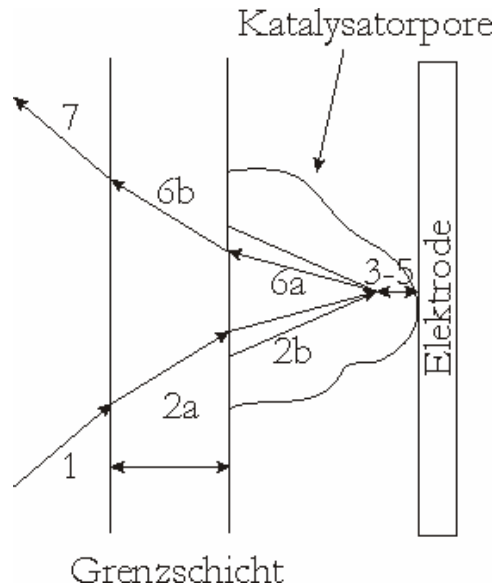


Abbildung 2-1 Allgemeine Schritte einer heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktion.¹⁶

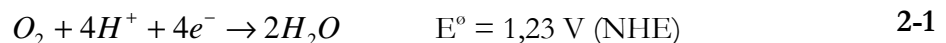
2.1.2 Mechanismus der Sauerstoffreduktion

Die Sauerstoffreduktion ist sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium bekannt. Trotz vieler Jahre intensiver Forschungsarbeit ist der genaue Mechanismus der Sauerstoffreduktion bis zum heutigen Tage noch nicht vollständig aufgeklärt. Übersichtsartikel über den derzeitigen Stand der Entwicklungen finden sich unter anderem in den nachstehend angegebenen Literaturstellen.^{13,17-20}

In wässrigen Lösungen existieren zwei stark vereinfachte Mechanismen der Sauerstoffreduktion, die im Folgenden am Beispiel der Sauerstoffreduktion im sauren Medium vorgestellt werden.

Direkte Reduktion (Vier-Elektronen-Übertragung)

Im Fall der direkten Reduktion wird Sauerstoff unter Aufnahme von jeweils vier Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert. Das Standardpotenzial E° für diese Reaktion beträgt 1,23 V (NHE).

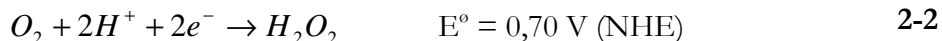


Die direkte Reduktion erfordert die Aufbringung der gesamten Sauerstoff-Bindungsenergie von 494 kJ/mol, was nur wenige Metalle, wie z.B. Platin, leisten können.

Daher wird noch ein alternativer Reaktionspfad beobachtet.

Indirekte Reduktion (Peroxid-Mechanismus)

In der indirekten Reduktion wird Sauerstoff unter Aufnahme von zwei Elektronen und Protonen zunächst zu Wasserstoffperoxid reduziert:



Im idealen Fall wird das gebildete Wasserstoffperoxid durch weitere Aufnahme von zwei Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert.



Im ungünstigen Fall wird das gebildete Wasserstoffperoxid desorbiert, so dass die Sauerstoffreduktion auf der Stufe des Wasserstoffperoxids stehen bleibt.

Der Ablauf der Sauerstoffreduktion nach beiden Mechanismen ist in Abbildung 2-2 noch einmal übersichtlich zusammengefasst

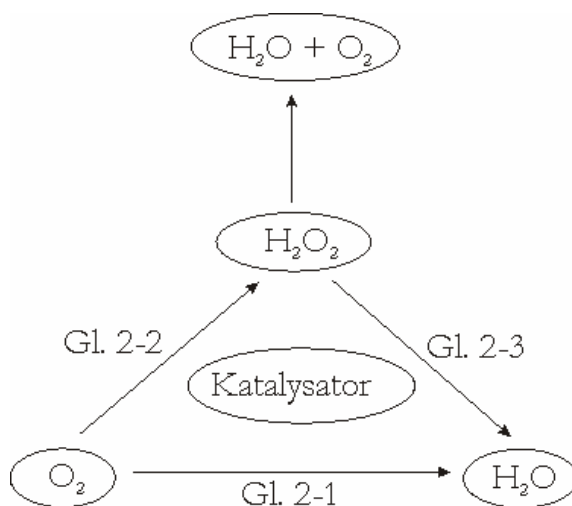


Abbildung 2-2 Vereinfachtes Schema der Sauerstoffreduktion im sauren Medium

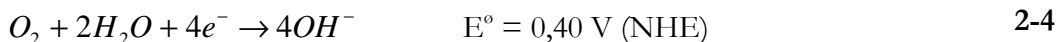
Obwohl es Gleichung 2-1 impliziert, kann nach heutigem Stand der Forschung davon ausgegangen werden, dass auch die direkte Sauerstoffreduktion sequentiell erfolgt und nicht alle vier Elektronen und Protonen gleichzeitig auf den Sauerstoff übertragen werden.²¹ Jedoch weisen alle gebildeten Zwischenprodukte - im Gegensatz zur indirekten Reduktion, in deren Verlauf Wasserstoffperoxid abgespalten werden kann - während der gesamten Reduktion eine ausreichend feste Bindung zum Aktivzentrum auf, weshalb in der vorliegenden Arbeit trotzdem von einer Vier-Elektronen-Übertragung gesprochen wird.

Im Vergleich beider Reduktionsmechanismen ist die Sauerstoffreduktion nach dem direkten Mechanismus deutlich vorteilhafter und wünschenswerter, da das im Fall der indirekten Reduktion gebildete Wasserstoffperoxid zu einer Degradation des Katalysators führen kann.^{13,22,23}

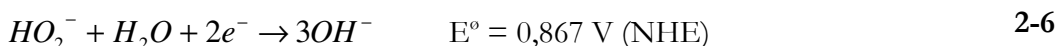
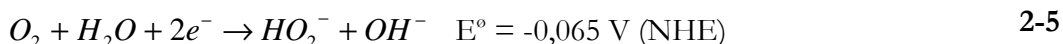
Zum anderen liegt die bei der indirekten Reduktion erzielbare Leistung der Brennstoffzelle unterhalb derer für die direkte Reduktion.

Die analogen Reduktionspfade für die direkte und indirekte Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium lauten:

Direkte Reduktion



Indirekte Reduktion



Für die Spaltung des Sauerstoffmoleküls müssen Elektronen in die antibindenden Molekülorbitale des Sauerstoffs übertragen werden. Um dies zu ermöglichen, muss der Sauerstoff so an das Aktivzentrum eines entsprechenden Elektrokatalysators adsorbiert werden, dass es zu einer möglichst starken Orbitalüberlappung von Metall und Sauerstoff kommt.

Dies ist besonders für drei Adsorptionsgeometrien gegeben, die zu unterschiedlichen Mechanismen der Sauerstoffreduktion führen und so einen Erklärungsansatz dafür geben, über welchen Reduktionspfad die Sauerstoffreduktion abläuft (direkt oder indirekt).^{13,15,24}

Im Folgenden werden die einzelnen Adsorptionsgeometrien und der daraus jeweils abgeleitete Mechanismus der Sauerstoffreduktion am Beispiel von Katalysatoren auf Basis von Eisenporphyrin (im Folgenden als FeN₄ bezeichnet, vgl. Abschnitt 2.2.2.1) vorgestellt.²⁵

Bei der Koordination nach **Griffith (laterale Koordination, side-on)** überlappt das π -Orbital des Sauerstoffs mit einem leeren oder halb gefüllten d_z^2 -Orbital des Metallzentrums (Abbildung 2-3, Seite 16). Weiterhin überlappt das π^* -Orbital mit einem wenigstens halb gefüllten d_{xz} oder d_{xy} -Orbital des Metalls. Durch letztere Überlappung wird Elektronendichte in das antibindende Molekülorbital des Sauerstoffs transferiert und so die O-O-Bindung geschwächt. Auf diese Weise wird die Bildung zweier Wasser-Moleküle erleichtert, d.h. die Koordination nach Griffith führt überwiegend zu einer direkten Sauerstoffreduktion.

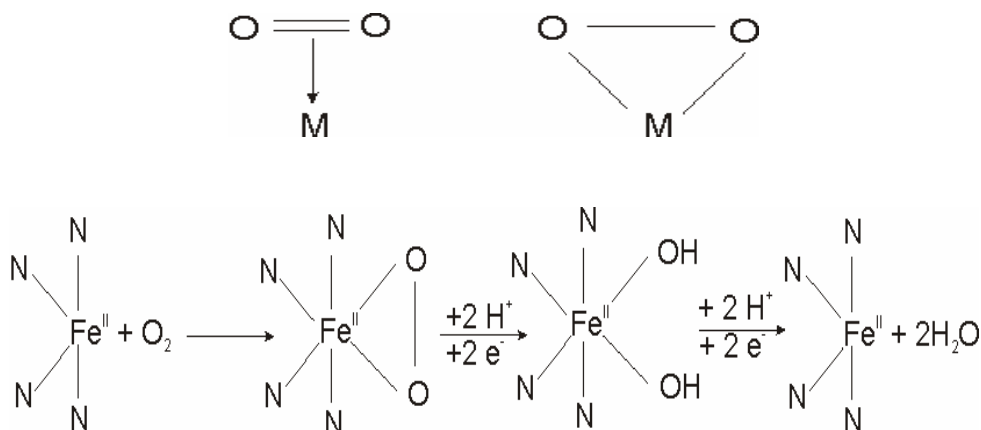


Abbildung 2-3 Mechanismus der Sauerstoffreduktion an Eisenporphyrinen nach dem Griffith-Modell.

Im **Pauling Modell (axiale Koordination, end on)** überlappen die d_x , d_y -Orbitale des Metalls mit den antibindenden Molekülorbitalen des Sauerstoffs. Die dabei resultierende sp^2 -end-on-Bindung vermag die Sauerstoffbindung nicht so gut zu schwächen wie die entsprechende side-on-Koordination im Griffith-Modell. Daher sind in der Koordination nach Pauling die Bildung von Wasserstoffperoxid begünstigt und die indirekte Reduktion von Sauerstoff bevorzugt.

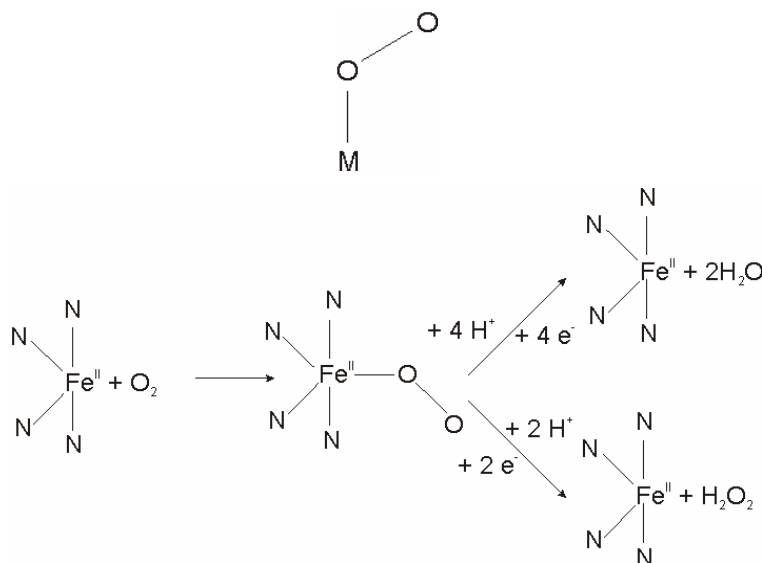


Abbildung 2-4 Mechanismus der Sauerstoffreduktion an Eisenporphyrinen nach dem Pauling-Modell.

Im **Brückenmodell** bildet das Sauerstoffmolekül eine cis- oder trans-Brücke zwischen zwei eng benachbarten Metallzentren aus. Durch die beidseitige Aktivierung kann das Sauerstoffmolekül sehr leicht direkt zu Wasser reduziert werden, so dass die direkte Sauerstoffreduktion begünstigt ist. Eine solche bimetallische Adsorptionsgeometrie findet sich in der Literatur nur für die trans-Brückenstruktur.²⁶ Dagegen ist eine analoge Adsorption in der cis-Struktur für Porphyrine unbekannt. Stattdessen wird eine nicht bimetallische Brückenbildung als Übergangsmodell

zwischen der cis-Brückenstruktur und den singulären Zentren postuliert, in dem eines der vier Stickstoffatome die Rückbindung zum Sauerstoff übernimmt.^{27,28} Um aus dieser Adsorptionsgeometrie direkt Wasser zu bilden, muss das beteiligte Stickstoffatom in der Lage sein, das Sauerstoffatom zu binden, so dass das sequentiell gebildete Wasserstoffperoxid nicht abgelöst, sondern weiter reduziert wird (Abbildung 2-5).

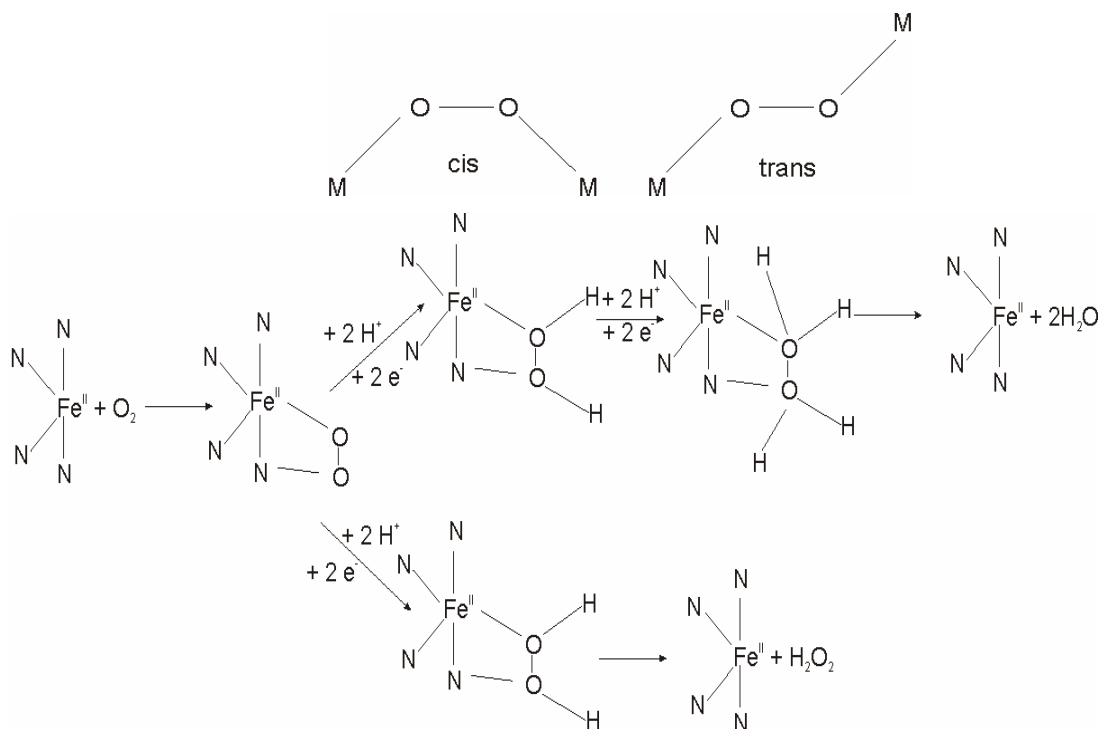


Abbildung 2-5 Mechanismus der Sauerstoffreduktion an Eisenporphyrinen nach dem Brückenmodell.

Su et al. beschäftigten sich speziell mit der Thermodynamik und der Kinetik der Sauerstoffreduktion von wasserlöslichen Porphyrinen.²⁹ Den Verlauf der Sauerstoffreduktion an Eisenporphyrinen (allgemeine Bezeichnung: FeN_4), untersuchten unter anderem *Bouwkamp-Wijnolts et al.*³⁰ sowie *Anderson und Sidik*.³¹ Während *Bouwkamp-Wijnolts et al.* ihren Mechanismus aus experimentellen Untersuchungen an realen Katalysatoren auf Basis von $FeTPP-Cl$ ableiteten, verwendeten *Anderson und Sidik* quantenmechanische Rechnungen. Als Berechnungsmodelle für die Eisenporphyrine dienten die in Abbildung 2-6 Seite 18 gezeigten Fe^{II} - bzw. Fe^{III} -Verbindungen, die ein Eisenzentrum in einem Porphyrinmolekül simulierten. Zwar sind im Porphyrinmolekül alle vier Eisen-Stickstoff-Bindungen identisch (vgl. Abbildung 2-14 auf Seite 33), jedoch ist nach einer Hochtemperaturbehandlung bei hohen Temperaturen ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) - analog den gewählten Modellen - davon auszugehen, dass das Eisen von verschiedenen Stickstoff-Typen koordiniert ist.

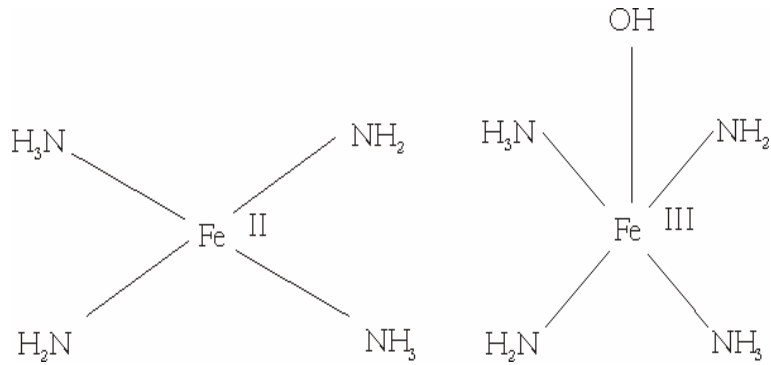


Abbildung 2-6 Verbindungen für die Modellierung der Sauerstoffreduktion an (pyrolysierten) Eisenporphyrinen. Auf der linken Seite ist die Verbindung für das Fe^{II}-Zentrum (Fe(NH₂)(NH₃)₂) und rechts die Verbindung für das Fe^{III}-Zentrum (Fe(NH₂)(NH₃)₂OH) gezeigt.³¹

Die aus beiden Untersuchungen jeweils postulierten Mechanismen der Sauerstoffreduktion an Eisenporphyrinen sind in Abbildung 2-7 dargestellt und werden im Folgenden näher vorgestellt.

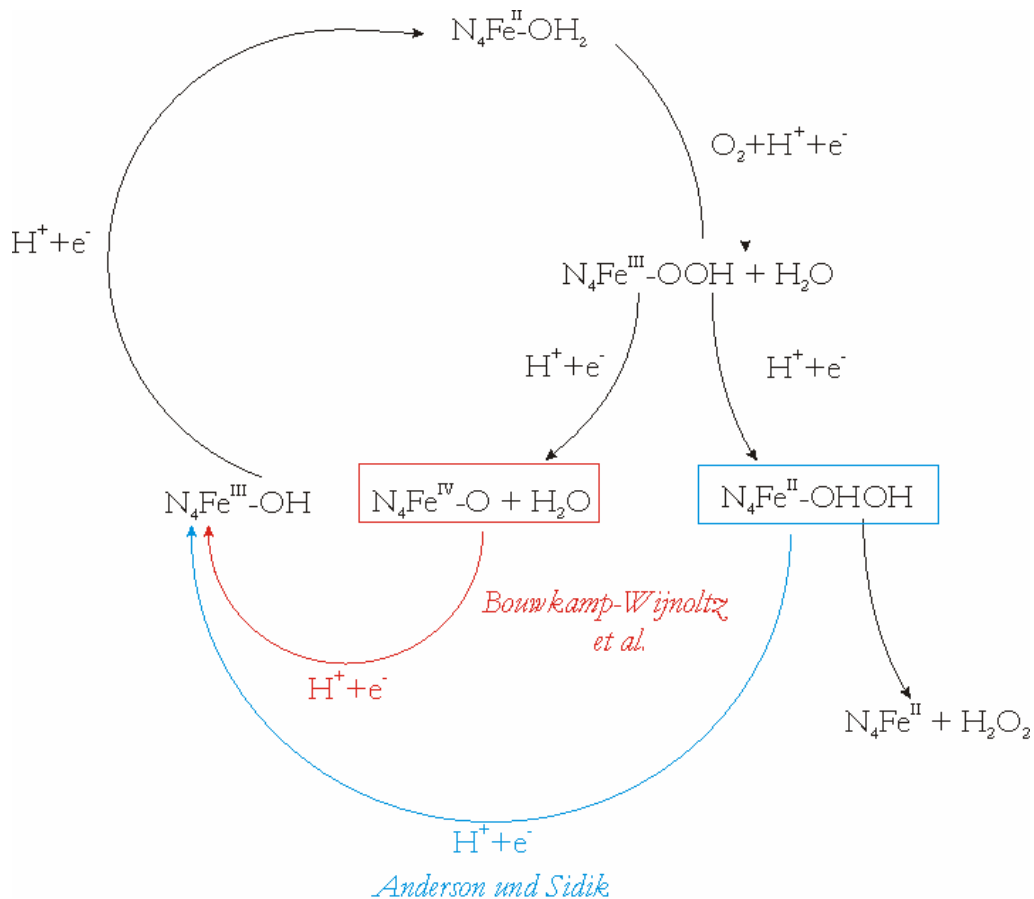
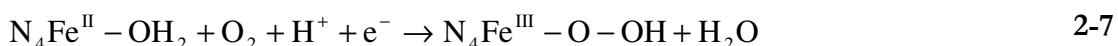


Abbildung 2-7 Sauerstoffreduktion an Eisenporphyrinen nach *Bouwkamp-Wijnoltz et al.*³⁰ und *Anderson und Sidik*.³¹

In wässriger Lösung bildet das Wasser mit dem Stickstoff des Eisenporphyrins eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Die Rechnungen von *Anderson und Sidik* zeigten, dass Sauerstoff

zwar in der Lage war das Wasser vom Fe^{II} -Komplex zu verdrängen, nicht jedoch vom äquivalenten Fe^{III} -Komplex, so dass $\text{N}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ das einzig möglich Startmolekül des Mechanismus darstellte.

Analog der Sauerstoffreduktion an Katalysatoren auf Basis von Platin ist in beiden vorgeschlagenen Mechanismen die Übertragung des ersten Elektrons nach Gleichung 2-7 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reduktion. Dies konnte durch kinetische und thermodynamische Untersuchungen zum Mechanismus der Sauerstoffreduktion in saurer und alkalischer Lösung von *Sepa et al.* verifiziert werden.³²⁻³⁴



Im nächsten Schritt unterscheiden sich beide Mechanismen. Nach *Bouwkamp-Wijnolts et al.* führte die Übertragung eines weiteren Elektrons zum Zwischenprodukt $\text{N}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O}$, dessen Bildung der Ausgangspunkt für die weitere Reduktion war. Das Auftreten dieser Verbindung scheint potenzialabhängig zu sein und nur bei hohen Potenzialen zu erfolgen. *Anderson* und *Sidik* postulierten jedoch, dass die berechneten, reversiblen Potenziale für die Bildung des $\text{N}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O}$ viel zu gering und ungünstig sind, weshalb dieses Zwischenprodukt nicht gebildet wird. Stattdessen war für sie das Zwischenprodukt $\text{N}_4\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OHOH}$ ein zentrales Element im Mechanismus der Sauerstoffreduktion. Unterhalb des Standardpotenzials für die Bildung von Wasserstoffperoxid (0,695 V (NHE)) zerfiel diese Verbindung zu Fe^{II} und H_2O_2 . Oberhalb dieses Potenzials wurde sie zu $\text{N}_4\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ reduziert. Letztere Verbindung wiederum war in beiden Mechanismen der Ausgangspunkt für die Übertragung des letzten Elektrons und damit dem Schließen des Reaktionskreislaufes.

Eisenporphyrine sind in der Lage Sauerstoff direkt zu Wasser zu reduzieren. Eine Erklärung hierfür findet sich in Abbildung 2-8 auf Seite 20. Das als Zwischenprodukt gebildete Wasserstoffperoxid bildet eine Wasserstoffbrückenbindung mit den Stickstoffliganden des Eisenporphyrins aus. Dadurch werden eine Desorption des Wasserstoffperoxids und damit der Ablauf der Sauerstoffreduktion als Zwei-Elektronen-Reduktion erschwert.

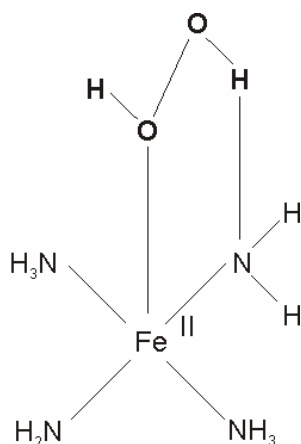


Abbildung 2-8 Bindung von Wasserstoffperoxid an ein Aktivzentrum auf Basis von Eisen- und Stickstoff. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen des Eisenporphyrins wird eine Abspaltung von Wasserstoffperoxid verhindert und eine Weiterreaktion begünstigt.³¹

2.1.3 Problematik der Sauerstoffreduktion- Begriff der Überspannung

Das theoretisch erreichbare Potenzial für die direkte Sauerstoffreduktion beträgt $E^{\circ}=1,23$ V (NHE). Bereits im thermodynamischen Gleichgewicht – also stromlos – wird ein geringeres Potenzial für die Sauerstoffreduktion gemessen. Bei Stromfluss verringert sich das Potenzial weiter. Die Potenzialdifferenz zwischen dem thermodynamischen Potenzial E° und dem Einsetzen eines sichtbaren Stromes E_i (dem **Onset-Potenzial**) wird als **Überspannung η** bezeichnet.

$$E_i = E^{\circ} - \eta \quad 2-8$$

Grund für die Überspannung sind die in Abschnitt 2.1.1 aufgeführten Teilschritte, um ein Sauerstoffmolekül an einer Elektrode zu reduzieren. Jeder dieser dort aufgeführten Schritte trägt in unterschiedlichem Maße zur Überspannung bei (vgl. Abschnitt 7.1.3.1). Eine hohe Überspannung deutet auf eine stark gehemmte Reaktion hin bzw. umgekehrt, je näher das Onset-Potenzial am theoretischen Wert von 1,23 V (NHE) liegt, desto ungehemmter verläuft die Reduktion bzw. desto aktiver ist der jeweilige Elektrokatalysator. Selbst für die zurzeit aktivsten Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Platin beträgt die Überspannung ca. 400 mV bei nur geringem Stromfluss (1 mA/cm^2) (zum Vergleich: Wasserstoffoxidation: Überspannung von < 25 mV), was die Langsamkeit und Trägheit der Sauerstoffreduktion dokumentiert.²⁴ Der Grund für die „Trägheit“ der Sauerstoffreduktion liegt im Orbitaldiagramm des Sauerstoffs. Werden die Elektronen nach der Hundschen Regel angeordnet, so besetzen von den acht 2p-Elektronen sechs Elektronen bindende und zwei Elektronen, die Valenzelektronen, antibindende Orbitale. Im

Grundzustand des Sauerstoffmoleküls, dem Triplett-Zustand, sind die beiden antibindenden π -Orbitale nur halb besetzt. Die hohe Zahl an Elektronen in bindenden gegenüber Elektronen in antibindenden Orbitalen sorgt für die hohe Stabilität des Sauerstoffmoleküls und die nur geringe Reduktionsbereitschaft.

Zusammenfassung

- Die Sauerstoffreduktion ist eine Vielelektronenreduktion, deren einzelne Zwischenschritte bis heute nicht vollständig aufgeklärt sind.
- Bei der Sauerstoffreduktion laufen ein Vier-Elektronenmechanismus und eine Folge von zwei Zwei-Elektronenmechanismen nebeneinander ab, wobei im letzteren das unerwünschte Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid entsteht, welches zur Degradation des Katalysators führen kann.
- Unterschiedliche Adsorptionsgeometrien führen zu unterschiedlichen Mechanismen für die Sauerstoffreduktion.
- Die Sauerstoffreduktion ist eine langsame Reaktion, was aus einem Überschuss von Elektronen in bindenden gegenüber Elektronen in antibindenden Orbitalen erklärt werden kann. Dies führt selbst für die zurzeit aktivsten Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Platin zu hohen Überspannungen.

2.1.4 Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion

Aus dem bisher gesagten lassen sich folgende Anforderungen für einen Sauerstoffreduktionskatalysator ableiten:

- Hohe Aktivität: Der Katalysator sollte ein möglichst hohes Onset-Potenzial (nahe dem theoretischen Wert von 1,23 V (NHE)) besitzen und eine niedrige Überspannung aufweisen.
- Hohe Selektivität: Der Katalysator sollte Sauerstoff möglichst direkt zu Wasser reduzieren, da das als Zwischenprodukt der indirekten Reduktion gebildete Wasserstoffperoxid die Stabilität des Elektrokatalysators verringern kann. Zum anderen liegt die bei der indirekten Reduktion erzielbare Zellspannung unterhalb derer für die direkte Reduktion, was zu deutlichen Leistungsverlusten führt (z.B. in Brennstoffzellen)

- Hohe Langzeitstabilität: Vor allem für einen möglichen Einsatz in Brennstoffzellen sollte der Katalysator über einen längeren Zeitraum einen konstanten Stromfluss liefern.
- Niedriger Preis: Im Hinblick auf eine Kommerzialisierung von Brennstoffzellen, sollte der Katalysator möglichst preiswert sein.

Die standardmäßigen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion basieren auf Platin, welches in Form von Nanopartikeln auf ein leitendes Kohlenstoffmaterial (üblicherweise Ruß) aufgebracht wird (Pt/C-Katalysatoren). Diese Katalysatoren weisen derzeit die mit Abstand höchste Aktivität für die Sauerstoffreduktion auf. Zudem führt eine hohe Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion zu hohen Langzeitstabilitäten dieser Katalysatoren. Mögliche Herstellungswege dieser Katalysatoren finden sich unter anderem in den nachstehenden Patenten und den darin aufgeführten Verweisen.³⁵⁻³⁷ Obwohl Pt/C-Katalysatoren sehr viele der weiter oben aufgeführten Kriterien für einen guten Sauerstoffreduktionskatalysators erfüllen, sind auch bedeutende Nachteile bekannt. Der hohe Preis dieser Katalysatoren z.B. steht einer breiten Markteinführung der Brennstoffzelle im Wege.⁸ Platin ist zudem Hauptbestandteil von Autoabgaskatalysatoren, deren steigender Bedarf in Zukunft noch zu einer weiteren Verteuerung des Platins führen wird. Auch aus elektrochemischer Sicht zeigen Pt/C-Katalysatoren Nachteile. So reagieren sie sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen, was insbesondere in Anwendungen für Brennstoffzellen, die mit Sauerstoff aus angesaugter Luft betrieben werden, zum Problem wird. Geringe Verunreinigungen in der Luft (z.B. CO, H₂S, oder NH₃, NO_x) führen leicht zur Inhibierung des Katalysators und einer damit verbundenen Abnahme der Gesamtleistung der Brennstoffzelle.³⁸ Ein anderes Problem der Katalysatoren ist die in neueren Untersuchungen festgestellte Kohlenstoffkorrosion der standardmäßig eingesetzten Ruß-Träger, die zu einer drastischen Alterung und einer verkürzten Lebensdauer der Katalysatoren führt.³⁹⁻⁴¹ Ein spezielles Problem ist der Einsatz der Pt/C-Katalysatoren in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), in denen die Oxidation des Methanols die Gegenreaktion zur Sauerstoffreduktion ist. Das eingesetzte Methanol diffundiert dabei von der Anode durch die Membran zur Kathode (sogenannter Crossover-Prozess) und wird dort am Platin oxidiert. Dadurch kommt es an der Kathode zu einem Potenzialabfall und einer Erniedrigung der Arbeitsspannung der Brennstoffzelle.

Aufgrund dieser Probleme ist die Suche nach alternativen Sauerstoffreduktionskatalysatoren eine aktuelle Zielstellung in der heutigen Forschung. Dabei gibt es im Allgemeinen zwei grundlegende Strategien.

Die erste Strategie besteht in einer Verbesserung der zurzeit gängigen Pt/C-Katalysatoren, z.B. durch eine Erhöhung des Platin-Ausnutzungsgrades und einer damit verbundenen Steigerung der

Effizienz. Eine mögliche Idee ist es hierbei das Platin mit anderen Metallen zu legieren und es so anteilig in den Katalysatoren zu ersetzen⁸ (z.B. durch Eisen⁴²). Ein anderes viel versprechendes Konzept in diesem Zusammenhang ist die Entwicklung von Kern-Schale-Katalysatoren, in denen ein nichtedelmetallreicher Kern von einer Platin-reichen Schale umhüllt wird.^{43,44}

Eine andere Strategie ist der vollständige Ersatz des Platins und die Entwicklung sogenannter platinfreier Katalysatoren, die, wenn möglich, die gleiche Aktivität wie die Katalysatoren auf Basis von Platin haben, aber im Preis deutlich niedriger als diese liegen.

2.2 Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion auf Basis thermisch behandelter Übergangsmetalle (M-N/C-Katalysatoren)

Neben anderen Materialien, wie z.B. Rutheniumchalkogenide sind in den letzten Jahrzehnten vor allem thermisch behandelte Übergangsmetallkomplexe auf Basis von Chelaten als mögliche Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Bereits 1964 konnte Jasinski in seinen Arbeiten die hohe Aktivität und -selektivität dieser Verbindungsklasse bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion nachweisen.⁴⁵ Angelehnt an biologischen Systemen zur Sauerstoffaktivierung untersuchte er die Sauerstoffreduktion an Phthalocyaninen - die eine ähnliche Struktur wie die Häm-Gruppen im Hämoglobin aufwiesen. In beiden Strukturen ist das zentrale Metallatom von vier Stickstoffatomen umgeben, weshalb man von sogenannten MN_4 -Strukturen ($M = Co, Fe, Ni, N_4 = \text{Porphyrine, Phthalocyanine, Schiff'sche Basen und verwandte Derivate}$) spricht. Neben einer hohen Aktivität und Selektivität verhielten sich die MN_4 -Makrozyklen weitestgehend unreaktiv gegenüber Methanol. Aufgegriffen wurden die Arbeiten von Jasinski von *Alt et al.*, die verschiedene MN_4 Komplexe hinsichtlich ihrer Aktivität und Stabilität miteinander verglichen.⁴⁶ Dabei fanden sie heraus, dass sich Porphyrine aufgrund ihres ausgeprägten, konjugierten π -Elektronensystems besonders für die Aktivierung des Sauerstoffmoleküls und dadurch besonders gut für die Sauerstoffreduktion eignen.

Jedoch sind die MN_4 -Komplexe im sauren Medium, wie es in einer PEM-Brennstoffzelle vorherrscht, sehr instabil. Daher geriet die Verbindungsklasse trotz ihrer interessanten Eigenschaften wieder in Vergessenheit. 1976 jedoch beobachteten *Jahnke et al.*, dass sich sowohl die Aktivität als auch die Stabilität dieser Verbindungsklasse erhöhen ließ, wenn die MN_4 -Komplexe auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht und einer thermischen Behandlung bei Temperaturen um 600 °C im Inertgas unterzogen wurden.¹⁴

Der abschließende Temperaturschritt führt zu einer weitestgehenden Zerstörung des eingesetzten Makrozyklus. Daher kam bald die Frage auf, ob eine makrozyklische Übergangsmetallverbindung für die Herstellung der Katalysatoren überhaupt notwendig ist. Die Antwort darauf konnten

Gupta et al. 1991 geben. Ihre Untersuchungen ergaben, dass auch Katalysatoren auf Basis von Metallsalzen für die Sauerstoffreduktion aktiv waren, wenn sie auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht und in einer stickstoffreichen Gasatmosphäre bei hohen Temperaturen pyrolysiert wurden.⁴⁷

Auf Grundlage der Forschung der letzten Jahre hat sich ein allgemeines Vorgehen entwickelt, um aktive Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen herzustellen. Demzufolge sind zur Herstellung folgende Bestandteile notwendig (Abbildung 2-9):⁴⁸

- eine Übergangsmetallverbindung **M**
- eine Stickstoffquelle **N**
- ein Kohlenstoffmaterial **C** sowie ein
- Hochtemperaturschritt (Pyrolyse)

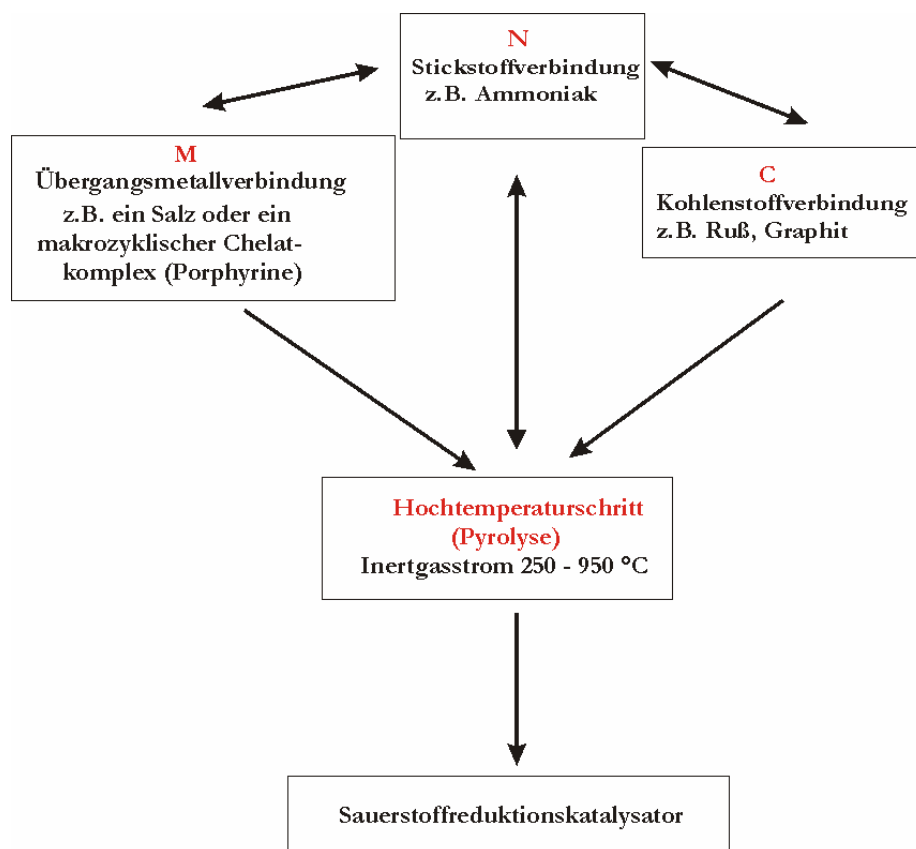


Abbildung 2-9 Allgemeines Schema zur Herstellung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen.

Aufgrund der notwendigen Synthesebestandteile werden die Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen auch kurz als **M-N/C-Katalysatoren** (M = Co, Fe und andere) bezeichnet.

Die Pfeile in beide Richtungen deuten an, dass verschiedene Bestandteile auch miteinander kombiniert werden können. So kann z.B. ein stickstoffhaltiger Kohlenstoffträger verwendet

werden. Auch können Stickstoff- und Übergangsmetallverbindung miteinander verknüpft sein, wenn eine stickstoffreiche Übergangsmetallverbindung für die Synthese verwendet wird (z.B. Porphyrine). Dadurch ergeben sich sehr viele Möglichkeiten M-N/C-Katalysatoren zu synthetisieren. Eine Übersicht über diese Vielfalt findet sich in¹².

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse in Bezug auf die Entwicklung und Eigenschaften der M-N/C-Katalysatoren kurz zusammengefasst. Im ersten Abschnitt liegt das Hauptaugenmerk auf den postulierten Aktivzentren in M-N/C-Katalysatoren, während im zweiten Teil der Einfluss von Syntheseparametern auf die Sauerstoffreduktionsaktivität dieser Katalysatoren im Mittelpunkt steht. Weiterführende Informationen zu beiden Themengebieten finden sich in kürzlich erschienen Übersichtsartikeln.^{9,10,12,13}

2.2.1 Aktivzentren in M-N/C-Katalysatoren

Trotz einer Vielzahl von Untersuchungsmethoden ist das Aktivzentrum in M-N/C-Katalysatoren bis heute umstritten. Hierfür gibt es in der Hauptsache zwei Gründe:

Ein Problem besteht in der Schwierigkeit die Katalysatoren in situ, also während der Sauerstoffreduktion direkt, zu untersuchen. Die meisten der vorliegenden, sehr umfangreichen und vielschichtigen, Charakterisierungen erfolgten ex situ, nachdem der Katalysator - z.B. mit Nafion vermischt - bereits in veränderter Form auf eine Elektrode aufgebracht wurde.

Ein anderes Problem ist die nur geringe Menge der Aktivzentren. So sind in den meisten Katalysatoren nur maximal 15 % der Aktivzentren für die Sauerstoffreduktion aktiv,^{23,49} so dass viele Untersuchungsmethoden an ihre Nachweisgrenzen stoßen.

Auch ist in den verschiedenen Arbeiten eine Vielzahl an unterschiedlichen Versuchsbedingungen (wie z.B. Gasatmosphäre während der Pyrolyse, Haltezeit während der Pyrolyse usw.) zu finden, die sich alle voneinander unterscheiden und daher zu kontroversen Modellen für die Struktur des Aktivzentrums geführt haben. Die unterschiedlichen Sichtweisen über die Struktur des Aktivzentrums werden im Folgenden vorgestellt. Im Mittelpunkt aller Arbeiten stehen vor allem die Rolle des Übergangsmetalls und die zentrale Fragestellung, ob das Übergangsmetall direkt am Aktivzentrum beteiligt ist oder nur als Katalysator für dessen Bildung wirkt.

2.2.1.1 Aktivzentrum ohne Beteiligung des Übergangsmetalls

Auf der einen Seite stehen Vertreter der Annahme, dass das Metall selbst kein Bestandteil des Aktivzentrums ist, sondern dessen Bildung nur katalysiert. Frühester Vertreter dieser Theorie ist *Wiesener*.^{50,51} Seinen Vorstellungen nach katalysiert das Metall die Zersetzung des Metallkomplexes, wodurch eine aktive Stickstoff-Kohlenstoff-Spezies entsteht, die das eigentliche Aktivzentrum der

Sauerstoffreduktion darstellt. Ein Hinweis auf diese Art von Zentrum ist der Befund, dass die Aktivität von Fe-N/C-Katalysatoren nach der Behandlung mit Cl_2 bzw. Säure, die das Eisen herauslösen, gesteigert werden konnte.⁵² Ein weiterer Vertreter dieser Theorie ist die Arbeitsgruppe um *Ozkan*.⁵³⁻⁵⁷ Diese synthetisierten Sauerstoffreduktionskatalysatoren, indem sie in einem Hochtemperaturschritt Acetonitril über mit Eisen- und Nickelacetat imprägnierte Träger leiteten. An Hand ihrer Ergebnisse postulierten sie, dass das Metall selbst kein Bestandteil des Aktivzentrums ist. Stattdessen dient es während der Pyrolyse als Katalysator für die Bildung des Aktivzentrums. Die Autoren stellten sich die Rolle des Metalls in der Art vor, dass in Anwesenheit des Metalls Kohlenstoffnanostrukturen mit bestimmter Architektur (eine Graphitschicht mit vielen Kantenplätzen; diese Kantenplätze werden als sogenannte edge-planes bezeichnet) bevorzugt gebildet werden.

Auch die Arbeitsgruppe um *Maldonado* postulierten ein metallfreies Aktivzentrum, in dem das Übergangsmetall die Einlagerung von Stickstoff in die Graphitschicht katalysiert, selbst aber nicht Bestandteil des Aktivzentrums ist.⁵⁸⁻⁶⁰ Das eigentliche Aktivzentrum ist für sie eine leitfähige Kohlenstoffmatrix mit eingelagerten Stickstoffatomen, wobei die Sauerstoffreduktionsaktivität mit der Menge an eingelagertem Stickstoff korrelierte.

Dabei spielt auch der Stickstoff-Typ eine entscheidende Rolle. Die aktivitätssteigernde Wirkung des Stickstoffs beim Einbau in eine Kohlenstoffschicht lässt sich auf mehrere Gründe zurückführen: Durch den Einbau des Stickstoffs wird die elektronische Struktur der Kohlenstoffatome gestört und die Unordnung gesteigert.⁵⁸ Damit einher geht ein Anstieg der Kantenplätze (vgl. Abbildung 2-21, Seite 47), die direkt mit der Sauerstoffreduktionsaktivität verknüpft sind, d.h. je höher der Anteil der Kantenplätze einer Graphitschicht ist, desto höher ist auch die jeweilige Aktivität des Katalysators.⁵³⁻⁶⁰ Daher werden die Kantenplätze als Aktivzentrum für die Sauerstoffreduktion postuliert. Weitere Untersuchungen konnten das Auftreten der Kantenplätze mit dem Anteil an Stickstoff vom Pyridin-Typ in Verbindung setzen. Dies führte zu der Annahme, dass Pyridin-Stickstoff eine Signatur für das Auftreten der aktiven Kantenplätze ist. Eine weitere Folge der Dotierung mit Stickstoff ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Graphitschicht.⁶¹ Dadurch steigt der basische Charakter der stickstoffdotierten Kohlenstoffschicht an, was die reduktive Adsorption des Sauerstoffs erleichtert. Die Erhöhung der Leitfähigkeit beruht auf einer sogenannten n-Dotierung. Stickstoff hat fünf Außenelektronen für Atombindungen zur Verfügung. Bei der Dotierung ersetzt das Stickstoffatom ein nur vierwertiges Kohlenstoffatom. Das überschüssige Elektron wird an das delokalisierte π -System des Kohlenstoffs abgegeben, wodurch die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Im Falle von Graphit bewirkt die Stickstoffdotierung die Bildung neuer elektronischer Zustände nahe dem

Fermi-Level des Graphits, wodurch der Elektronentransfer vom Graphitband in die antibindenden Orbitale des Sauerstoffs erleichtert und die Aktivität erhöht wird.⁶²

XPS-Studien an stickstoffhaltigen Kohlenstoffmaterialien haben unter anderem drei für die Sauerstoffreduktionsaktivität wichtige Typen von Stickstoff ergeben: Pyridin-, Pyrrol-, und Graphitischer Stickstoff (Abbildung 2-10).

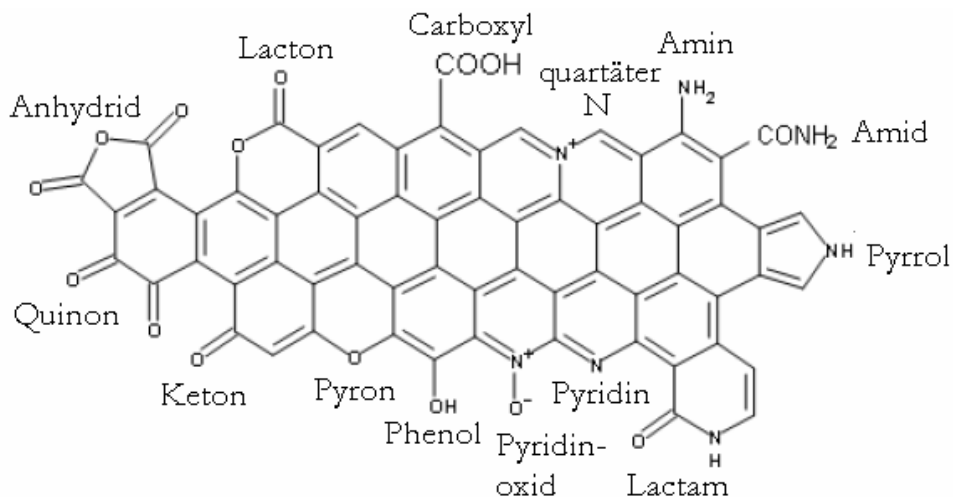


Abbildung 2-10 Stickstoff- und Sauerstoffgruppen einer Kohlenstoffoberfläche.⁶³

Pyridin-Typ-Stickstoff ist ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom, das an zwei Kohlenstoffatome an den Kantenplätzen der Graphitstruktur (den edge-planes) gebunden ist. Ein Stickstoff vom Pyridin-Typ kann ein Elektron zum π -System des Kohlenstoffs beitragen. Dadurch unterscheidet er sich von den beiden anderen Stickstoff-Typen, die jeweils zwei Elektronen beitragen können. Im Pyrrol-Typ-Stickstoff ist der Stickstoff sp^3 -hybridisiert und Teil eines C_5 -Ringes. In der graphitischen Form schließlich ist der Stickstoff an drei Kohlenstoffatome innerhalb der Graphitschicht gebunden.

Von den beobachteten Stickstoff-Typen erweisen sich vor allem der Stickstoff vom Pyridin-Typ und der Graphitischer Stickstoff für die Sauerstoffreduktion als entscheidend. So zeigten z.B. *Subramanei et al.*, dass die reduktive Sauerstoffadsorption am Pyridin-Typ-Stickstoff im Vergleich zu den anderen Stickstoff-Typen erleichtert ist.⁶⁴

2.2.1.2 Aktivzentrum mit Beteiligung des Übergangsmetalls

Auf der anderen Seite stehen Vertreter des Standpunktes, dass das Metall Bestandteil des Aktivzentrums ist. Sie formulieren das Aktivzentrum allgemein in der Form M-N/C, in der die Metall-Stickstoff-Einheit eine zentrale Rolle für die Sauerstoffreduktionsaktivität spielt.

Ein wichtiger Vertreter der Vorstellung eines Aktivzentrums mit Beteiligung des Metall ist die Arbeitsgruppe *van Veen et al.*, die mit Chelatkomplexen arbeiteten und ihre Ergebnisse unter anderem auf XPS-, FTIR- und EXAFS-Messungen stützten.⁶⁵⁻⁶⁸ Sie postulierten, dass die zentrale Chelatumgebung des Metallatoms auch nach der Pyrolyse erhalten bleibt. Zwar wird während der Pyrolyse ein Großteil der Aktivzentren zerstört, die restlichen verblieben jedoch in der ursprünglichen MN_4 -Struktur in den Kohlenstoffträger eingebettet und sind für die katalytische Aktivität verantwortlich.

Dagegen stehen Mössbauer- und Massenspektrometrische Untersuchungen von *Yeager et al.*,^{47,69-71} die nachwiesen, dass sich die ursprüngliche MN_4 -Einheit der Chelatkomplexe bereits bei Temperaturen zwischen 400 und 500 °C zu zersetzen beginnt, so dass die MN_4 -Struktur nicht das Aktivzentrum der Sauerstoffreduktion sein kann. Er vertrat daher die Meinung, dass es ein anderes Aktivzentrum in den Katalysatoren geben müsse. Dieses hatte weiterhin die allgemeine Form M-N/C, stimmte mit der ursprünglichen MN_4 -Einheit - entgegen den Vorstellungen von *van Veen et al.* - jedoch nicht mehr überein. Unterstützt wurde diese Theorie von in situ-Untersuchungen von *Bae et al.*, wonach sich das elektrochemische Verhalten des Komplexes durch die Temperaturbehandlung änderte.⁷² Hieraus wurde geschlossen, dass das erhaltene Aktivzentrum nichts mehr mit der MN_4 -Einheit vor der Pyrolyse gemein hatte. *Yeager* war der Meinung, dass sich das Aktivzentrum nicht während der Pyrolyse selbst, sondern erst danach bildete. Durch die Zersetzung der MN_4 -Einheit entsteht eine Mischung aus Metalloxiden und reinem Metall, das an der Luft oxidiert wird. *Yeagers* Vorstellungen nach führte der Kontakt des entsprechenden Katalysators mit dem Elektrolyten zum Herauslösen von Metallionen, die sofort wieder in die sich durch die Temperaturbehandlung bildenden CN_x -Struktur des Trägers eingebaut wurden und das Aktivzentrum bildeten.

Daneben gibt es Arbeiten, die mehrere Ansätze miteinander kombinierten. So vermuteten z.B. *Savinell et al.* zwei Arten von Aktivzentren. Bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C bildete analog den Vorstellungen von *van Veen* eine MN_4 -ähnliche Struktur das Aktivzentrum. Hohe Temperaturen führten analog den Vorstellungen von *Wiesener* zu einem metallfreien Aktivzentrum.¹³

Neueste Untersuchungen zum Aktivzentrum kommen von der Arbeitsgruppe um *Dodelet*. Da ihre Arbeiten auf diesem Gebiet bis zum heutigen Tage grundlegend sind, werden sie im Folgenden ausführlicher vorgestellt.

Nach den Vorstellungen von *Dodelet et al.* gibt es in jedem Sauerstoffreduktionskatalysator zwei Aktivzentren. Diese werden jedoch nicht in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur gebildet, sondern sind von vornherein in jedem M-N/C-Katalysator vorhanden. Die Pyrolysetemperatur bestimmt dabei nur das Verhältnis, in dem beide Aktivzentren zueinander stehen.

Ausgangspunkt für *Dodelets* Ergebnisse waren Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy (ToF-SIMS)-Studien an Katalysatoren auf Basis von Eisen. Eine wesentliche Arbeit dazu erschien 2002.⁷³ Darin wurden verschiedene Elektrokatalysatoren mit dem Ziel hergestellt, Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität des Katalysators und dem Auftreten bestimmter Strukturen aus ToF-SIMS-Messungen zu erkennen. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass in jedem Katalysator bei jeder Pyrolysetemperatur simultan zwei verschiedene Aktivzentren (als FeN_2/C und FeN_4/C bezeichnet) existieren. Im Vergleich beider Aktivzentren weist das FeN_2/C -Aktivzentrum gegenüber dem FeN_4/C -Aktivzentrum sowohl eine höhere Aktivität als auch eine höhere Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion auf, obwohl dies in jüngsten Untersuchungen in Frage gestellt wurde.⁷⁴ Das Verhältnis beider Aktivzentren hing sowohl von der Pyrolysetemperatur als auch der eingesetzten Eisenvorläuferverbindung ab. So lagen bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C für Katalysatoren auf Basis von Eisenporphyrin (FeTMPP-Cl) beide Aktivzentren in gleichen Anteilen vor (50/50). Für Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat dagegen betrug das Verhältnis beider Aktivzentren bei der gleichen Pyrolysetemperatur 80/20 zugunsten des FeN_2/C -Aktivzentrums.

In beiden postulierten Aktivzentren spielt die Eisen-Stickstoff-Einheit eine zentrale Rolle für die Sauerstoffreduktionsaktivität. Jedoch konnte auch für Katalysatoren ohne Stickstoff eine - wenn auch im Vergleich zu den Katalysatoren auf Basis von Eisen-Stickstoff-Zentren - geringere Sauerstoffreduktionsaktivität nachgewiesen werden. Diese wurde einem Eisenoxid-Aktivzentrum (FeO/C) zugeschrieben.⁷⁵

Zusammenfassend postulierte die Arbeitsgruppe um *Dodelet* drei verschiedene Aktivzentren für die Sauerstoffreduktion, wobei die Aktivität und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion in der Reihenfolge $\text{FeN}_2/\text{C} > \text{FeN}_4/\text{C} > \text{FeO}/\text{C}$ abfiel.

Struktur des FeN_2/C -Aktivzentrums

XPS-Untersuchungen von *Faubert et al.* ergaben, dass neben Eisen in einem oxidierten Zustand auch Stickstoff vom Pyridin-Typ am Aktivzentrum beteiligt ist.⁴⁸ Andere Stickstofftypen schienen dagegen nicht in die Struktur des Aktivzentrums involviert zu sein. Weitergehende Untersuchungen derselben Arbeitsgruppe zeigten, dass die Stickstoffatome wie im 1,10-Phenanthrolin angeordnet sind (Abbildung 2-11, Seite 30). Die aus den Untersuchungen abgeleitete, noch unvollständige Struktur des FeN_2/C -Aktivzentrums ist in Abbildung 2-11 auf Seite 30 dargestellt: Das zentrale Eisenatom ist von zwei Stickstoffatomen vom Pyridin-Typ koordiniert. Die Stickstoffatome sind ihrerseits wie im 1,10-Phenanthrolin angeordnet (vgl. Abbildung 2-11) und sitzen an den Kantenplätzen der Graphitebene.^{68,73}

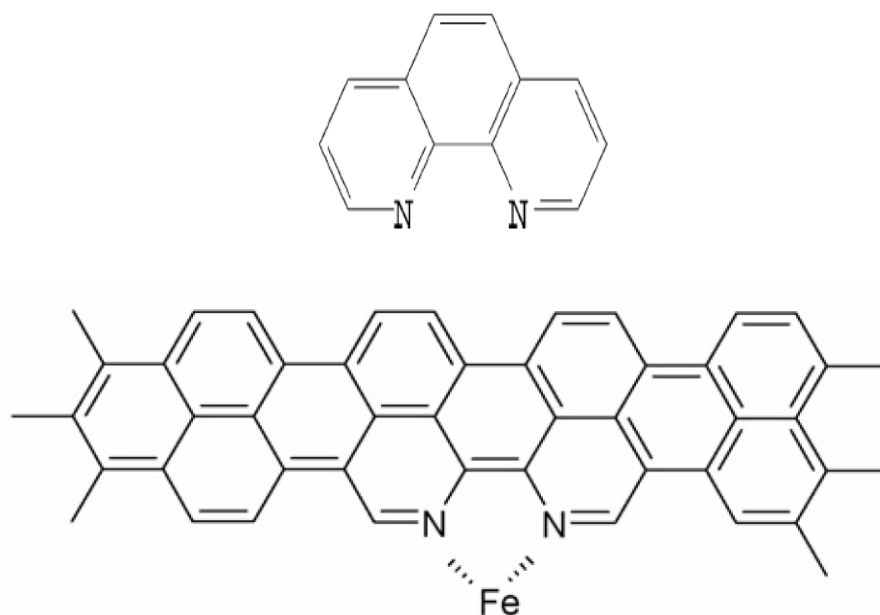


Abbildung 2-11 Struktur von 1,10-Phenanthrolin (oben) und die unvollständige Struktur des Aktivzentrums vom Typ FeN₂/C nach *Dodelet et al.*⁷³

Jain et al. untersuchten mittels Dichte-Funktional-Theorie die Stabilität von Eisen-Stickstoff-Konfigurationen in einer Graphitebene.⁷⁶ Sie konnten zeigen, dass in Abwesenheit von Wasserstoff das Eisen bevorzugt an je ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom bindet. Dies widerspricht der von *Dodelet et al.* vorgeschlagenen Struktur des Aktivzentrums, in der das Eisen an zwei Stickstoffatome gebunden ist (vgl. Abbildung 2-11, Seite 30). Genau diese Konfiguration ist jedoch bei Anwesenheit von Wasserstoff begünstigt. Der Wasserstoff sättigt dabei die eingebauten Stickstoffatome ab, so dass das Eisen an den Stickstoff gebunden werden kann. Nach Anbindung des Eisens liegt der Stickstoff analog der von *Dodelet et al.* postulierten Struktur des Aktivzentrums pyridinisch vor. Weitere Berechnungen ergaben, dass die Einlagerung von Stickstoff in Graphit endotherm ist, wohingegen die Einlagerung an den Kanten der Graphitschicht je nach An- oder Abwesenheit von Wasserstoff endotherm (kein Wasserstoff) oder exotherm verläuft.

In neuesten Arbeiten der Arbeitsgruppe um *Dodelet* konnte die unvollständige Struktur des FeN₂/C-Aktivzentrums mittels XPS- und Raman-Untersuchungen weiter aufgeklärt werden. Nach diesen Untersuchungen wird das Eisen von einer weiteren, von der ersten unabhängigen, Phenanthrolin-Einheit koordiniert (Abbildung 2-12, Seite 31). In diesem sogenannten FeN₂₊₂-Aktivzentrum ist das Eisen durch vier Stickstoffatome vom Pyridin-Typ koordiniert, wobei jeweils zwei der Stickstoffatome an den Kantenplätzen von zwei benachbarten Graphitebenen gebunden sind (daher die Bezeichnung FeN₂₊₂). Die Struktur ist nicht in die Graphitebene

integriert, sondern bildet sich zwischen den Graphitebenen aus. Ferner wurde vermutet, dass das $\text{FeN}_{2+2}/\text{C}$ -Aktivzentrum in Mikroporen sitzt, die sich während der Pyrolyse ausbilden.⁷⁷⁻⁷⁹

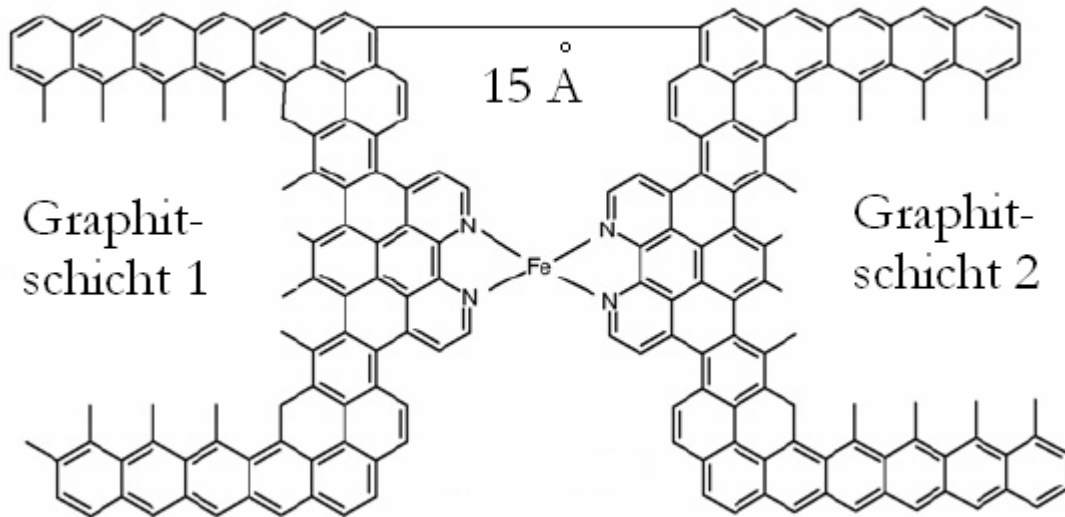


Abbildung 2-12 Struktur des $\text{FeN}_{2+2}/\text{C}$ -Aktivzentrums.⁷⁹

Struktur des FeN_4/C -Aktivzentrums

Die Struktur des FeN_4/C -Aktivzentrums basiert größtenteils auf den Untersuchungen einer Arbeitsgruppe um *van Veen*. Ihre Untersuchungen ergaben, dass das zentrale Eisen von vier Stickstoffen koordiniert ist. Ob die Stickstoffatome in einem Sechsring oder einem Fünfring koordiniert sind, ist bis heute unklar. Im Gegensatz zum $\text{FeN}_{2+2}/\text{C}$ -Aktivzentrum ist das FeN_4/C -Aktivzentrum in die Graphitebene integriert (Abbildung 2-13).

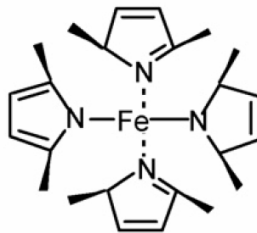


Abbildung 2-13 Postulierte Struktur des FeN_4/C -Aktivzentrums.⁷⁹

2.2.2 Präparationseinflüsse auf die katalytische Eigenschaften von M-N/C-Katalysatoren

2.2.2.1 Einfluss der verwendeten Übergangsmetallverbindung

Sowohl der optimale Metallgehalt (Abschnitt 2.2.2.2) als auch die optimale Pyrolysetemperatur (Abschnitt 2.2.2.5) eines M-N/C-Katalysators sind von der eingesetzten Übergangsmetallverbindung abhängig. *Medard et al.* stellten zudem heraus, dass das Verhältnis der FeN₂/C- und FeN₄/C-Aktivzentren ebenfalls von der Übergangsmetallverbindung abhängt.⁸⁰ So wiesen Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat bei 900 °C einen Anteil des FeN₂/C-Aktivzentrums von bis zu 80 % auf, während dieser Anteil für Porphyrin-basierte Katalysatoren bei gleicher Temperatur nur bei 50 % lag. Dies ist umso wichtiger, als das FeN₂/C-Aktivzentrum im Vergleich zum simultan auftretenden FeN₄/C-Aktivzentrum als reaktiver und bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion auch selektiver angenommen wird (vgl. Abschnitt 2.2.1.2).

Als Übergangsmetallverbindungen wurden in dieser Arbeit die zwei Eisen-Stickstoff-Komplexe Eisentetramethoxyphenylporphyrinchlorid (im Folgenden als FeTMPP-Cl abgekürzt) und Eisenphenanthrolin (Fe(phen)₃) sowie das Eisensalz Eisenacetat (FeAc) verwendet.

a) Eisentetramethoxyphenylporphyrinchlorid (FeTMPP-Cl)

Der makrozyklische Eisen-Stickstoff-Komplex FeTMPP-Cl gehört zur Gruppe der Porphyrine. In Abbildung 2-14, Seite 33 ist die Struktur des FeTMPP-Cl gezeigt. Hervorgehoben ist die allen Porphyrinen zugrunde liegende Grundstruktur: ein heterozyklischer Ring, bei dem vier Pyrrol-Einheiten über Methingruppen miteinander verknüpft sind. Neben vier zusätzlichen Methoxygruppen enthält der Eisenkomplex Chlorid, welches in axialer Richtung an das Eisen koordiniert ist. Dies führt dazu, dass das Eisen leicht aus der Ebene der vier Stickstoffatome herausgerückt ist.²⁵ Der Abstand zwischen Eisen und den umgebenden Stickstoffatomen beträgt etwa 2 Å.²⁵ Die Kantenlänge eines Porphyrinmoleküls beträgt ca. 1,5 nm.¹⁵ Eisen liegt im FeTMPP-Cl dreiwertig vor und ist im High-Spin-Zustand gebunden. Aufgrund seiner Grundstruktur enthält das Eisenporphyrin von vornherein die für die Sauerstoffreduktion aktiven Eisen-Stickstoff-Zentren und diente in dieser Arbeit sowohl als Eisen- als auch als Stickstoffquelle.

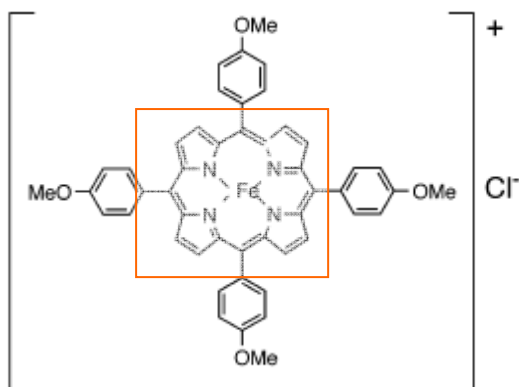


Abbildung 2-14 Struktur von FeTMPP-Cl, rot hervorgehoben ist die Grundeinheit der Porphyrine.²³

Sauerstoffreduktion an Katalysatoren auf Basis von FeTMPP-Cl

Gojkovic et al. untersuchten die Eigenschaften von pyrolysierten FeTMPP-Cl/Black-Pearls-Katalysatoren im sauren und alkalischen Medium.⁸¹⁻⁸³ Der erste Artikel der Reihe beschäftigte sich mit dem strukturellen Verhalten der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.⁸¹ Mittels TEM und XPS konnte gezeigt werden, dass der Porphyrinkomplex bis zu Temperaturen von 200 °C intakt blieb. Im Temperaturbereich zwischen 200 bis 400 °C begann er sich zu zersetzen. Bei Temperaturen von 700 °C und höher bildeten sich metallische Partikel, deren Zahl sich mit steigender Temperatur erhöhte. Stand im ersten Teil die Charakterisierung des Elektrokatalysators im Vordergrund, widmeten sich der zweite und dritte Teil dem Aktivitätsverhalten der Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion.⁸²⁻⁸³ Nach den Messergebnissen von *Gojkovic et al.* stieg die Aktivität des untersuchten Katalysators mit steigender Pyrolysetemperatur zuerst an und erreichte bei Temperaturen von $700 \leq T \leq 1000$ °C ein Plateau. Dieses Verhalten war sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium beobachtbar. Im Vergleich der beiden Medien war die Reduktionsrate im Alkalischen stets höher als im Sauren. Die Anwesenheit von verschiedenen Anionen (Sulfat, Perchlorat, oder Phosphat) bzw. von Methanol im Elektrolyten hatte keinen Einfluss auf die Reduktionsrate. Katalysatoren, die in einem Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C behandelt wurden, zeigten im alkalischen Medium ein ähnliches Aktivitätsverhalten wie Katalysatoren auf Basis von Platin. Dagegen waren die Platin-Katalysatoren den Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen im sauren Medium deutlich überlegen.

Schulenburg et al. beschäftigten sich mit der Struktur und der Stabilität von bei 900 °C im Argonstrom pyrolysierten FeTMPP-Cl/Black-Pearls-Katalysatoren.²³ Mit RDE- und RRDE-Messungen konnte gezeigt werden, dass das als Folge der indirekten Sauerstoffreduktion gebildete Wasserstoffperoxid die Zersetzung der Katalysatoren beschleunigte. Von der ursprünglich aufgetragenen Eisenmenge fanden sich nach der Pyrolyse nur 8 % in den Aktivzentren wieder.

Bouwkamp-Wijnholtz et al. untersuchten bei 800 °C pyrolysierte FeTPP-Cl/Ruß (Vulcan XC-72R)-Katalysatoren.⁴⁹ Aus Untersuchungen mittels EXAFS-, XPS- und in situ-Mössbauer- entwickelten sie die in Abbildung 2-15 dargestellte Vorstellung darüber, welche Vorgänge beim Erhitzen eines Porphyrinkomplexes ablaufen. In einem ersten Schritt werden zunächst die Methoxygruppen abgespalten. Weiteres Erhitzen führt zur Einbettung der Eisen-Stickstoff-Zentren in die Kohlenstoffstruktur und die Bildung des Aktivzentrums.

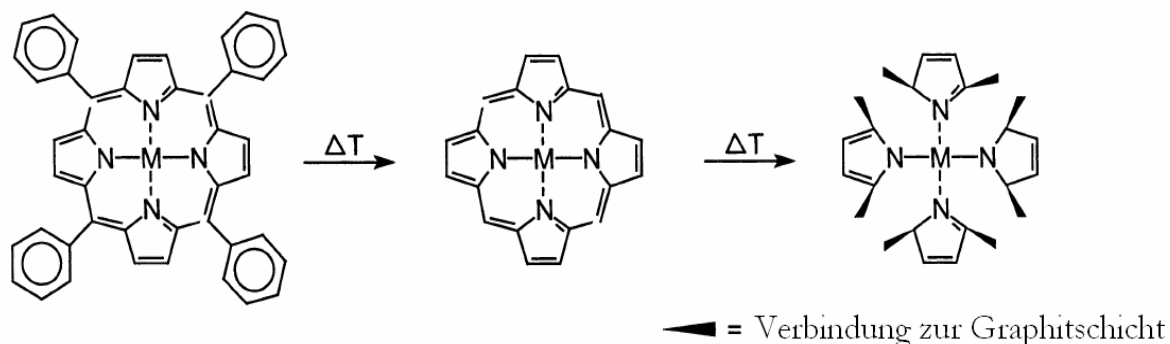


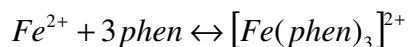
Abbildung 2-15 Verhalten eines Porphyrinkomplexes während der Pyrolyse.⁴⁹

Sun et al. beschäftigten sich ausführlich mit dem Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften von pyrolysierten FeTMPP-Cl/Ruß(Black-Pearls 2000)-Katalysatoren.⁸⁴ Mittels FTIR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der FeTMPP-Cl-Komplex bis zu Temperaturen von 400 °C strukturell intakt bleibt, während oberhalb 400 °C die Zersetzung des Eisenporphyrins beginnt. Eine noch niedrigere Zersetzungstemperatur ist das Ergebnis von TG/MS-Untersuchungen von *Kramm*.²⁵ Demnach blieb der Komplex nur bis zu Temperaturen von ca. 325 °C stabil, bevor sich die Methoxygruppen abgespalten (vgl. Abbildung 2-15). Parallel zur Abgabe der Methoxygruppen begann auch die Karbonisierung des Porphyrins. Dabei lagerten sich die Porphyrine zunächst zu Polymerschichten zusammen, die im weiteren Laufe der Pyrolyse zu leitfähigen Graphitebenen umgewandelt wurden (vgl. Abschnitt 2.2.2.5).

b) Eisenphenanthrolin (Fe(phen)₃)

1,10-Phenanthrolin ist formal ein Phenanthren-Derivat, in dem zwei Kohlenstoffatome gegen zwei Stickstoffatome ausgetauscht sind. In der Komplexchemie findet das Phenanthrolin als

zweizahniger Ligand Verwendung. Bei Zugabe von Fe^{2+} -Salzen (z.B. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bildet sich der orangefarbene Tris(1,10-Phenanthrolin)eisen(II)-Komplex aus, der im Folgenden vereinfacht als Eisenphenanthrolin bezeichnet wird.



Die Bedeutung dieses Komplexes für die Sauerstoffreduktion ergibt sich aus der engen strukturellen Verwandtschaft zu der von *Dodelet et al.* postulierten Struktur des FeN_2/C -Aktivzentrums (Abbildung 2-11, Seite 30).

Sauerstoffreduktion an Katalysatoren auf Basis von $\text{Fe}(\text{phen})_3$

Mit Untersuchungen von Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Eisenphenanthrolin beschäftigte sich vor allem die Arbeitsgruppe um *Bron* am Beispiel von pyrolysierten $\text{Fe}(\text{phen})_3/\text{Ruß}$ (Vulcan XC72)-Katalysatoren.^{22,85,86} Es wurden unter anderem Untersuchungen zum Einfluss des Metallgehaltes, der Pyrolysetemperatur und der Pyrolyseatmosphäre auf die jeweilige Sauerstoffreduktionsaktivität der Katalysatoren durchgeführt. Sowohl in Abhängigkeit des Metallgehaltes als auch in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur ging die Aktivität durch ein Maximum, das im Falle der Pyrolysetemperatur zudem von der Gasatmosphäre abhing. So betrug die optimale Pyrolysetemperatur für die im Ammoniakstrom pyrolysierten Katalysatoren 800 °C, während die analoge Pyrolyse im Inertgasstrom zu einer optimalen Pyrolysetemperatur von 900 °C führte. Das Optimum an Metallgehalt betrug 2 Gew.-%. Bei höheren Metallgehalten waren in TEM-Aufnahmen vermehrt kristalline Partikel zu erkennen, die nicht zur Sauerstoffreduktionsaktivität beitrugen.

c) Eisenacetat (FeAc)

Die bisher vorgestellten Eisenkomplexe dienten in dieser Arbeit sowohl als Eisen- als auch als Stickstoffquelle. Dagegen enthält das eingesetzte Eisenacetat keine internen Anteile an Stickstoff. Die Verwendung von Eisenacetat als Übergangsmetallverbindung macht daher gemäß dem in Abbildung 2-9 auf Seite 24 dargestelltem Schema zur Synthese aktiver M-N/C-Katalysatoren eine externe Stickstoffquelle während der Synthese notwendig. Am häufigsten wird der Kohlenstoffträger mit Eisenacetat imprägniert und anschließend im Acetonitril- oder NH_3/H_2 -Strom pyrolysiert. Vor allem die Arbeitsgruppe um *Dodelet* beschäftigte sich intensiv mit der Synthese aktiver Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Eisenacetat. Nach ihren Untersuchungen lag die optimale Pyrolysetemperatur der Katalysatoren bei 900 °C, der optimale Massenanteil betrug 0,2 Gew.-%.¹²

2.2.2.2 Einfluss des Metallgehaltes der Übergangsmetallverbindung

Mit steigendem Metallgehalt nimmt die Sauerstoffreduktionsaktivität eines M-N/C-Katalysators in Form des kinetischen Stromes zu und erreicht für einen bestimmten Metallgehalt ein Aktivitätsmaximum. Wird der Metallgehalt weiter erhöht, so bleibt der kinetische Strom entweder konstant⁸⁷ oder fällt sogar leicht wieder ab.^{85,88}

Je nach eingesetzter Eisenvorläuferverbindung liegt die maximale Sauerstoffreduktionsaktivität bei verschiedenen Metallgehalten (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1 Optimale Metallgehalte für verschiedene Übergangsmetallverbindungen.¹²

Eisenvorläuferverbindung	Optimaler Metallgehalt [Gew.-%]
Eisentetraphenylporphyrin (FeTPP)	4,0
Eisenacetat / Ar:H ₂ NH ₃ (FeAc)	0,2
Eisenacetat / NH ₃	1,0
Eisentetramethoxyphenylporphyrinchlorid (FeTMPP-Cl)	2,0
Eisenphenanthrolin / NH ₃ (Fe(phen) ₃)	2,0

Wang et al. konnten zeigen, dass der zur optimalen Aktivität führende Metallgehalt direkt mit dem Stickstoffgehalt an der Trägeroberfläche zusammenhängt.⁸⁹ Der Grund hierfür ist die Bildung reaktiver Eisen-Stickstoff-Zentren. Je mehr Stickstoff an der Trägeroberfläche gebunden ist, desto mehr dieser Einheiten werden gebildet. Ist kein Stickstoff mehr als Bindungspartner für das Eisen vorhanden, lagern sich die überschüssigen Metallatome zu Clustern zusammen, die keine Aktivität für die Sauerstoffreduktion aufweisen.^{48,85} Um den zur optimalen Aktivität führenden Metallgehalt zu steigern, und damit die Dichte der Aktivzentren zu steigern, muss daher dafür gesorgt werden, dass jedes Metallatom genügend Stickstoffatome als Bindungspartner vorfindet, d.h. der Stickstoffgehalt des Trägers muss erhöht werden.

2.2.2.3 Einfluss des verwendeten Trägermaterials

Grundvoraussetzung eines Trägermaterials für elektrokatalytische Anwendungen ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit, um einen schnellen Elektronentransport zu den Aktivzentren hin zu gewährleisten. Daher werden als Trägermaterial für die Synthese von Sauerstoffreduktionskatalysatoren in der Hauptsache leitfähige Ruße (z.B. Vulcan XC-72R, Black Pearls 2000 oder Ketjen Black), Aktivkohlen (z.B. Norit SX Ultra) oder auch Graphit eingesetzt.

Neben der Leitfähigkeit spielt vor allem der Stickstoffgehalt auf der Trägeroberfläche eine entscheidende Rolle für die Sauerstoffreduktionsaktivität eines Katalysators (vgl. Abschnitt 2.2.2.4). Im Gegensatz zum Stickstoffgehalt scheint die BET-Oberfläche des eingesetzten Trägermaterials kaum einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators auszuüben.^{80,90} Dagegen stellten *Bron et al.* heraus, dass die Verwendung eines Trägers mit einer höheren BET-Oberfläche auch zu einem Katalysator mit einer höheren Aktivität führte als ein Trägermaterial mit geringerer BET-Oberfläche⁸⁶.

2.2.2.4 Einfluss des Stickstoffgehaltes

Der Stickstoffgehalt ist eine der wichtigsten Größen in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsaktivität eines M-N/C-Katalysators. Wird die Rolle des Eisens in den postulierten Aktivzentren dieser Katalysatoren immer noch diskutiert, so sind eine Beteiligung des Stickstoffs und seine aktivitätssteigernde Wirkung unumstritten. Insbesondere die Arbeitsgruppe um *Dodelet* hat sich intensiv mit dem Einfluss von Trägereigenschaften auf die katalytische Aktivität von Sauerstoffreduktionskatalysatoren beschäftigt. In ihren ersten Untersuchungen beschäftigte sich die Arbeitsgruppe mit dem Einfluss des Trägers auf die katalytische Aktivität⁹⁰ bzw. auf die Bildung von Wasserstoffperoxid während der Sauerstoffreduktion.⁸⁰ Die Untersuchungen zeigten, dass beide Effekte eng mit dem Stickstoffgehalt des jeweiligen Trägermaterials verbunden waren. Je höher der jeweilige Stickstoffgehalt eines Trägers war, umso höher war auch die katalytische Aktivität des jeweiligen Katalysators und umso geringer war der Anteil an gebildetem Wasserstoffperoxid. Weiter konnte gezeigt werden, dass bei einigen Trägern der Stickstoffgehalt durch eine Behandlung mit Ammoniak erhöht werden konnte, während diese Vorbehandlung für andere Träger nicht zu einer Steigerung des Stickstoffgehaltes führte. Weitergehende Untersuchungen konnten das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Träger gegenüber Ammoniak auf den Anteil von ungeordneten (engl. *disordered*) Bereichen in den verwendeten Kohlenstoffträgern zurückführen⁹¹⁻⁹³. So reagierte der Ammoniak zuerst mit diesen Bereichen. Dadurch wurde eine schnelle „Gasifizierung“ (engl. *gasification*) des Kohlenstoffträgers erreicht, wodurch ein höherer Stickstoffgehalt an der Oberfläche des Trägers resultierte. Dadurch ist verständlich, dass die Träger mit den höchsten ungeordneten Anteilen auch die höchste Aktivität für die Sauerstoffreduktion aufwiesen.⁹⁴ Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass durch die Gasifizierung der ungeordneten Bereiche in den vorher unporösen Trägern die Porosität (vornehmlich durch die Bildung von Mikroporen) erhöht wurde. In einer weiterführenden Untersuchung zu dieser Tatsache wurde gefolgert, dass die Aktivzentren der Sauerstoffreduktion in eben gerade diesen mikroporösen Strukturen liegen.⁷⁸⁻⁷⁹ *Villers et al.*⁹⁵ und *Sawai und Suzuki*⁹⁶

fanden, dass die Vorbehandlung des Trägers mit Stickstoffvorläuferverbindungen, wie z.B. Ammoniak, einen positiven Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren hatte. Auch *Wang et al.* konnten zeigen, dass die katalytische Aktivität von Sauerstoffreduktionskatalysatoren durch eine Vorbehandlung des Trägers mit HNO_3 und NH_3 signifikant gesteigert werden konnte.⁸⁹ In allen Fällen konnte der aktivitätssteigernde Einfluss auf eine durch die Vorbehandlung erfolgte Anreicherung der Trägeroberfläche mit Stickstoff zurückgeführt werden. Von daher ist es notwendig experimentelle Methoden zu finden, um den Stickstoffgehalt eines Katalysators zu maximieren.

Einbringung von Stickstoff in den Syntheseprozess

Eine Einbringung von Stickstoff in den Syntheseprozess lässt sich prinzipiell auf mehrere Weisen realisieren (Abbildung 2-16).⁹⁷

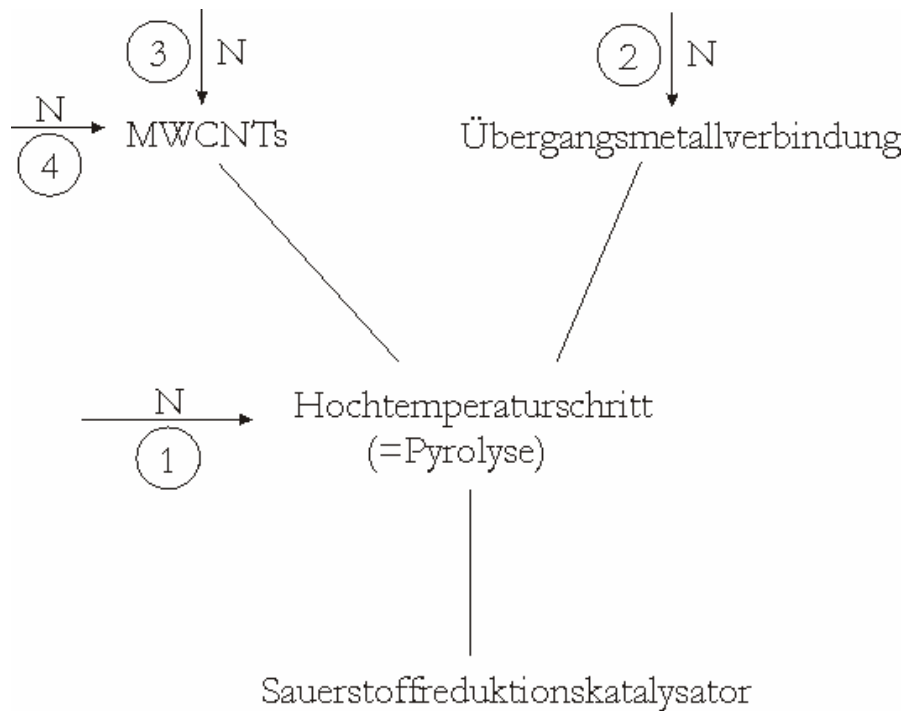


Abbildung 2-16 Mögliche Wege der Einbringung von Stickstoff in die Herstellung von M-N/C-Katalysatoren.

1) Pyrolyse im stickstoffhaltigen Gasstrom

Die in der Literatur am häufigsten angewandte Methode zur Einbringung von Stickstoff ist die Behandlung eines mit einer Übergangsmetallverbindung imprägnierten Kohlenstoffträgers in

einem stickstoffhaltigen Gas bei hohen Temperaturen. Die hauptsächlich verwendeten Stickstoffquellen sind hierbei Stickstoff, Ammoniak, Acetonitril oder Pyrrol.¹²

2) In Verbindung mit der Übergangsmetallkomponenten

Eine weitere Möglichkeit, Stickstoff in den Syntheseprozess einzubringen, ist die Verwendung einer stickstoffreichen Eisenverbindung. Dabei kann die für die Aktivität zentrale Eisen-Stickstoff-Struktur von vornherein vorhanden sein (wie z.B. im FeTMPP-Cl) oder aber durch eine Reaktion erst erzeugt werden (wie z.B. im Fe(phen)₃).

3) Imprägnierung des Trägers mit einer stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen

Eine andere Strategie ist es den Träger vor der anschließenden Modifizierung mit der Übergangsmetallverbindung mit Stickstoff vorzubehandeln. Dies kann z.B. im Gasstrom unter Verwendung von Ammoniak erfolgen.¹² Eine andere Möglichkeit ist es den Kohlenstoffträger mit einer stickstoffreichen Vorläuferverbindung zu imprägnieren und diese dann zu zersetzen. Beispiele solcher stickstoffreicher Verbindungen sind Pyrrol,^{98,99} Acetonitril^{100,101} oder auch Nitroanilin.¹⁰² Eine andere Möglichkeit der Einbringung von Stickstoff ist die Verwendung eines Stickstoff-Plasmas.^{103,104}

4) In situ während der Synthese (Spezialfall für Carbon-Nanotubes)

Bei Verwendung von Carbon-Nanotubes als Kohlenstoffmaterial, gibt es die Möglichkeit die Synthese der Nanotubes mit der Einbringung des Stickstoffs zu kombinieren. Dabei wird der für die Herstellung der Nanotubes benötigten Kohlenstoffkomponente während des Herstellungsprozesses eine stickstoffreiche Verbindung zugesetzt. Durch die Wahl der Synthesebedingungen und der eingesetzten Stickstoffverbindung ist es auf diese Weise möglich, den Stickstoffgehalt der Nanotubes gezielt zu beeinflussen und einzustellen.

Maldonado et al. präparierten stickstoffreiche Carbon-Nanotubes (N-CNTs) mittels chemischer Dampfphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) unter Verwendung von Ferrocen (Eisenkatalysator), Ammoniak (Stickstoffquelle) und Xylen (Kohlenstoffquelle).⁶⁰ XPS-Untersuchungen konnten zeigen, dass der Stickstoffgehalt der synthetisierten Carbon-Nanotubes annähernd linear mit der Menge des für die Synthese verwendeten Ammoniaks zunahm.

Van Dommele et al. synthetisierten N-CNTs aus Acetonitril und Pyridin an Eisen-, Cobalt- und Nickel-Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 550 und 850 °C.¹⁰⁵ Dabei zeigte sich, dass

das C-/N-Verhältnis der Katalysatoren mit zunehmender Pyrolysetemperatur anstieg. Neben der Pyrolysetemperatur hing der Stickstoffgehalt der Carbon-Nanotubes vor allem von der eingesetzten Stickstoffverbindung ab (Tabelle 2-2).^{97,106}

Tabelle 2-2 Stickstoffgehalt von Carbon-Nanotubes in Abhängigkeit von der für die Synthese eingesetzten Stickstoffverbindung.¹⁰⁶

Stickstoffvorläuferverbindung	Stickstoffgehalt [Gew.-%]
Nickelphthalocyanin	0-5
Pyridin	~ 2
Triazin	< 2-5
Methan/Ammoniak	2-6
Eisenphthalocyanin/Ammoniak	<~9
Ferrocen/Melamin	<~10
Acetonitril/Tetrahydrofuran	16-20
Dimethylformamid	2-16 (je nach Temperatur)

2.2.2.5 Einfluss der Pyrolysetemperatur

Ein wichtiger Schritt in der Synthese von M-N/C-Sauerstoffreduktionskatalysatoren ist die abschließende Temperaturbehandlung, während der die Aktivzentren gebildet werden und sowohl die Aktivität als auch die Stabilität der jeweiligen Katalysatoren erhöht wird.^{65,107} Wie in Abhängigkeit des Metallgehaltes durchläuft die Sauerstoffreduktionsaktivität in Form des kinetischen Stromes auch in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur ein Maximum. Bei dieser optimalen Pyrolysetemperatur ist die Sauerstoffreduktionsaktivität des Katalysators maximal, während sie für alle anderen Temperaturen niedriger liegt. Ein für diesen Sachverhalt typisches Verhalten ist in der Arbeit von *Bron et al.* zu finden⁸⁵, die den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Aktivität von pyrolysierten Fe(phen)₃/Carbon-Black-Katalysatoren untersuchten und eine optimale Pyrolysetemperatur von 800 °C fanden (Abbildung 2-17, Seite 41).

Die optimale Pyrolysetemperatur hängt vom Metall, der verwendeten Übergangsmetallverbindung, dem verwendeten Trägermaterial und der Gasatmosphäre während der Pyrolyse ab. Bereits 1988 postulierte *van Veen* vier verschiedene Erklärungsansätze, um den Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Chelaten zu erklären:⁶⁸

- 1) Erhöhung der Dispersion des Metall-Chelatkomplexes
- 2) Katalytische Bildung einer aktiven Kohlenstoffspezies

- 3) Bildung aktiver Metall-Stickstoff-Zentren
- 4) Unterstützender Einfluss auf die Reaktion zwischen Chelatkomplex und Kohlenstoffträger; dabei bleibt die zentrale MN_4 -Chelatstruktur erhalten

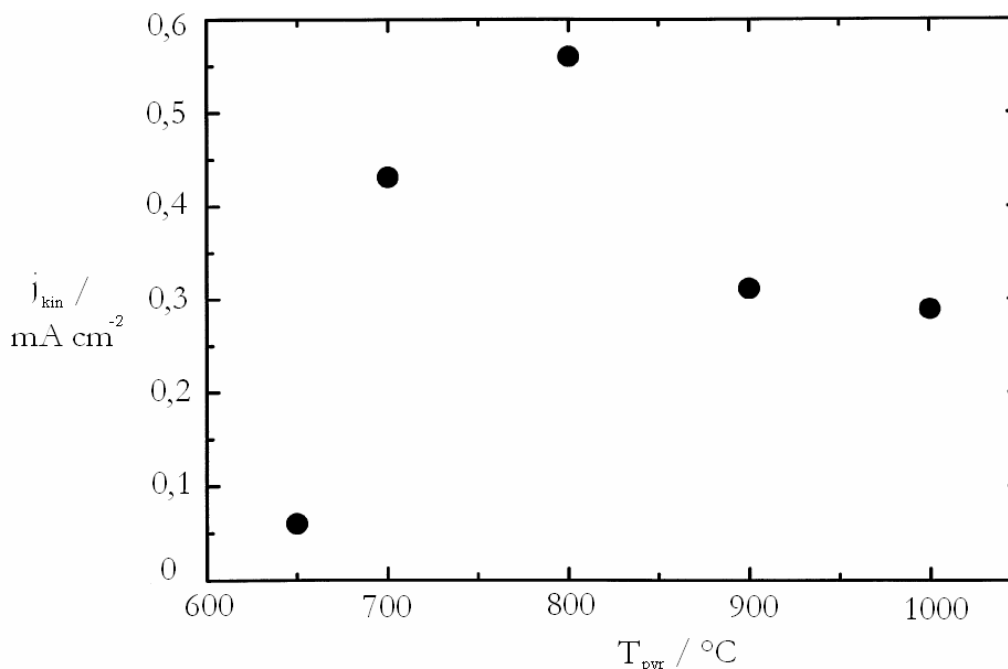


Abbildung 2-17 Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von Fe(phen)_3 /Carbon-Black-Katalysatoren (ausgedrückt in der kinetischen Stromdichte j_{kin}).⁸⁵

Heute besteht weitestgehend Einigkeit darüber, dass während der Pyrolyse der Metall-Chelatkomplex in eine leitfähige Kohlenstoffmatrix überführt wird (Karbonisierung), in die die katalytische Zentren eingebettet sind.^{108,109} Eine Vorstellung über die im Einzelnen während der Pyrolyse ablaufenden Vorgänge findet sich am Beispiel von CoTMPP bei *Hermann*.¹⁰⁸ Mittels TG/MS- und DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass der Makrozyklus bis etwa 400 °C stabil war und danach zu schmelzen anfang. Im Bereich zwischen 400 und 550 °C zersetzte sich der Komplex unter Abspaltung der Methoxyphenylsubstituenten, wobei die zentrale CoN_4 -Einheit erhalten blieb. Die verbleibenden Molekülfragmente des CoTMPP lagerten sich zunächst zu polymerartigen Verbindungen zusammen, die im weiteren Verlauf der Pyrolyse in leitfähige Graphitebenen umgewandelt wurden, in denen graphitisch geordnete Bereiche eingelagert sind (Kohlenstoffmatrix). Mit abnehmender Größe der Graphitnanokristallite nahm die elektrochemische Aktivität des Katalysators zu, so dass angenommen wurde, dass die nicht kristallinen Bereiche für die Sauerstoffreduktion effizienter und aktiver sind. Es wurde weiter angenommen, dass die CoN_4 -Zentren des CoTMPP in die Graphitebenen eingebettet sind und als Aktivzentrum wirkten. Im Temperaturbereich zwischen 600 und 750 °C konnte eine Umlagerung

der leitfähigen Kohlenstoffmatrix zu kleineren Graphitebenen und größeren Graphitkristalliten registriert werden. Parallel dazu nahm die elektrochemische Aktivität deutlich ab. *Hermann* vermutete, dass die Umlagerung an Störstellen der Graphitebene, wie z.B. an den Heteroatomen oder den Aktivzentren beginnt, wodurch Cobalt freigesetzt wurde. Mit steigender Pyrolysetemperatur wurde mehr Cobalt freigesetzt, wodurch die Zahl metallischer Cobaltpartikel mit Zunahme der Pyrolysetemperatur anstieg. Ähnliches konnten *Gojkovic et al.* auch bei Katalysatoren auf Basis von Eisen beobachten.⁸³ In Verbindung mit den Ergebnissen in Abschnitt 2.2.2.2 kann die Aktivitätsabnahme bei hohen Pyrolysetemperaturen auf eine steigende Zahl von metallischen Partikeln zurückgeführt werden, die sich zu in Bezug auf die Sauerstoffreduktion unreaktiven Clustern zusammenlagern.

2.3 Carbon-Nanotubes (CNTs)

2.3.1 Morphologie

1991 entdeckte der Physiker *Iijima* die ersten Kohlenstoffnanoröhren (**Carbon-Nanotubes**, (CNT)) in Form nur weniger millionstel Millimeter starker Fäden im Ruß.¹¹⁰ Die zufällig beobachteten Nanoröhren waren mehrwandig und bestanden aus ineinander gesteckten Zylindern (**Multi-Walled Carbon-Nanotubes** (MWCNTs)). Zwei Jahre später gelang es, unabhängig voneinander *Iijima*¹¹¹ sowie einer Arbeitsgruppe um *Bethune*¹¹², Röhren aus nur einer Kohlenstoffatomschicht, sogenannte einwandige Kohlenstoffnanoröhren (**Single Walled Carbon-Nanotubes** (SWCNTs)), zu synthetisieren. Die Struktur der CNTs leitet sich von der Schichtstruktur des Graphits ab. In einer Graphitschicht ist jeder Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert und an drei andere Kohlenstoffatome gebunden, sodass sich ein zweidimensionales Netzwerk aus kovalent verknüpften Sechsecken aus Kohlenstoffatomen ergibt. Zu den kovalenten Bindungen zu seinen drei Nachbarn trägt jedes Kohlenstoffatom drei seiner vier Valenzelektronen bei. Die vierten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome befinden sich in delokalisierten π -Molekülorbitalen und bilden ein über die ganze Schicht reichendes, delokalisiertes π -Elektronensystem. Die Elektronen sind innerhalb der Schicht frei beweglich, so dass der Graphit parallel zu den Kohlenstoffschichten elektrisch leitfähig ist.

Die Struktur der Carbon-Nanotubes ergibt sich durch das Aufrollen einer Graphitschicht. Wird dabei nur eine Graphitschicht zur Röhre aufgerollt, so erhält man die Struktur der SWCNTs, während das Aufrollen mehrerer Graphitschichten zur Struktur der MWCNTs führt (vgl. Abbildung 2-18, Seite 43).

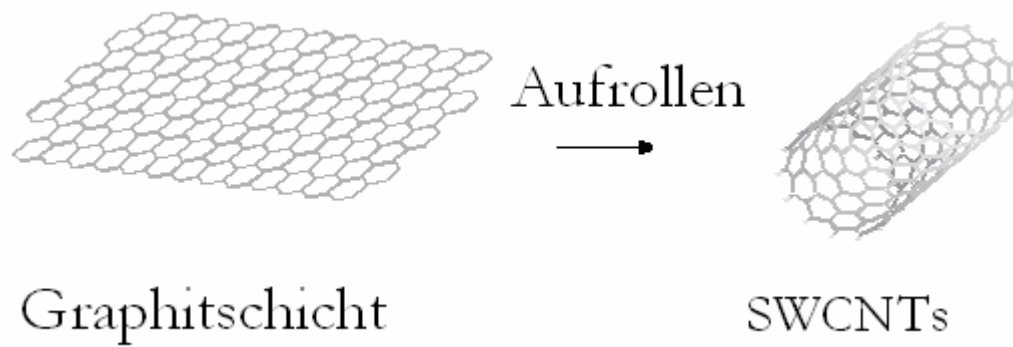


Abbildung 2-18 Struktur der SWCNTs als aufgerollte Graphitschicht.

Abbildung 2-19 zeigt die röhrenartige Carbon-Nanotubes-Struktur am Beispiel von TEM-Aufnahmen der in dieser Arbeit untersuchten MWCNTs. Aus einer weiteren Vergrößerung lassen sich gut die einzelnen Graphitschichten und die mehrwandige Struktur der MWCNTs erkennen.

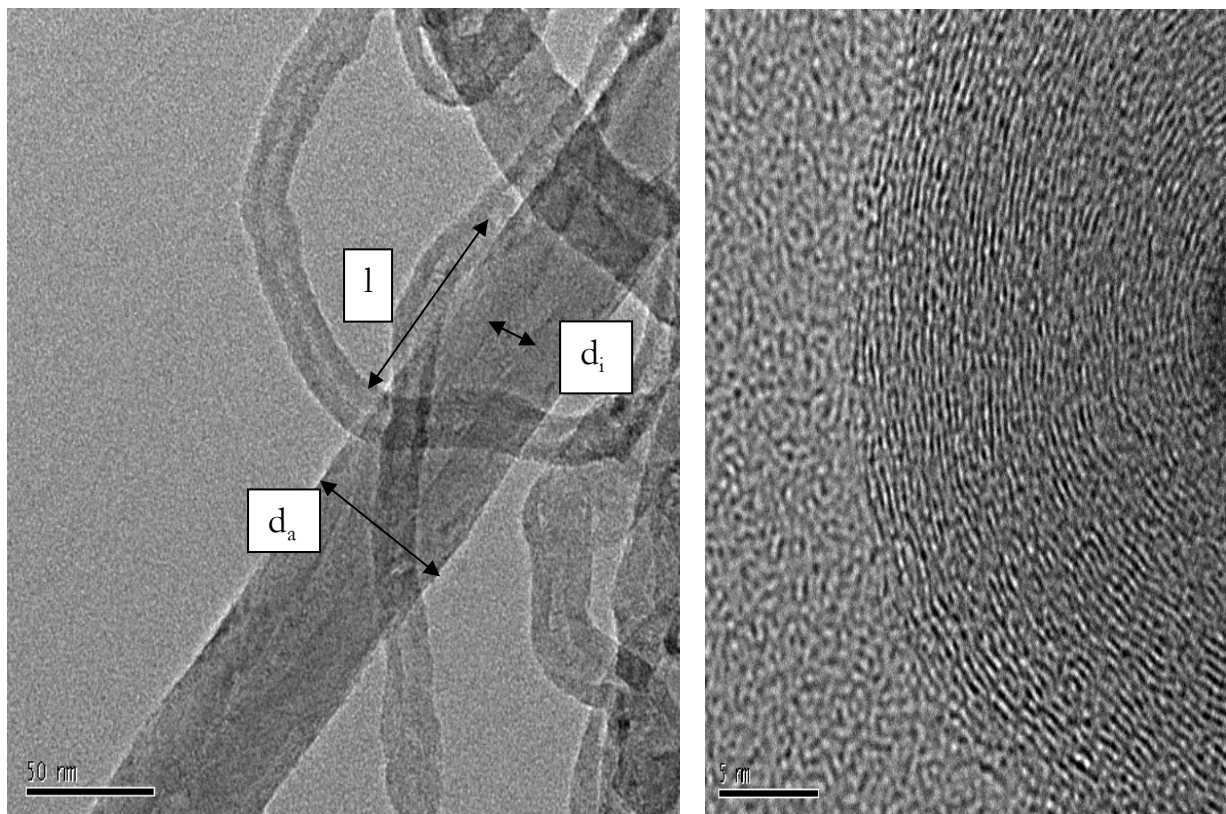


Abbildung 2-19 TEM-Aufnahmen von MWCNTs zur Verdeutlichung der röhrenartigen (obere Graphik) und mehrwandigen Grundstruktur (untere Graphik).

In Bezug auf Carbon-Nanotubes wird zwischen einem äußeren und einem inneren Durchmesser unterschieden (Abbildung 2-19, Seite 43). Der Wert für den Durchmesser ist sehr unterschiedlich

und variiert zwischen 0,4 und 200 nm. Neben ein- und mehrwandigen Nanoröhren wird auch zwischen offenen, geschlossenen, leeren und gefüllten Röhren unterschieden. Je nachdem, wie das Wabennetz des Graphits zur Röhre gerollt wird („gerade“ oder „schräg“), entstehen helikale (schraubenartig gewundene) und nicht spiegelsymmetrische, chirale, Strukturen.

2.3.2 Eigenschaften von Carbon-Nanotubes

Seit ihrer Entdeckung sind Carbon-Nanotubes Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen. Das Interesse an diesen Materialien erschließt sich aus ihren im Vergleich zu herkömmlichen Materialien einzigartigen, physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften (Tabelle 2-3).¹¹³⁻¹¹⁶

Tabelle 2-3 Eigenschaften von Carbon-Nanotubes am Beispiel der SWCNTs im Vergleich mit anderen Werkstoffen.¹¹⁷

Eigenschaft z.B.	Einwandige Nanoröhren (SWCNTs)	Vergleich	Anwendung z.B.
Dichte	1,33 bis 1,4 g/cm ³	Aluminium: 2,7 g/cm ³	
Zugfestigkeit	45 Milliarden Pascal	Hochfeste Stahllegierungen brechen bei etwa 2 Milliarden Pa	Spitze für Raster- tunnelmikrosko- pie
Verformbarkeit	Kann unbeschadet sehr weit verbogen werden und kehrt zur ursprünglichen Form zurück	Metalle und Kohlenstoff- fasern brechen an Korn- grenzen	„Superfeste Materialien“
Strombelastbarkeit	Geschätzt: 1 Milliarde A/cm ²	Kupferdrähte brennen bei etwa 1 Millionen A/cm ² durch	Mikrochips
Wärmeleitung	Laut Theorie: 6000 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (RT)	Diamant: 3320 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (RT)	Mikrochips

Die hervorragenden Eigenschaften der Carbon-Nanotubes machen sie auch für elektrokatalytische Anwendungen interessant. So besitzen sie - abgesehen vom Inneren der Röhren - keine Porosität, so dass die Aktivzentren leicht zu erreichen sind. Die Adsorption von Metallpartikel kann entweder in den Carbon-Nanotubes selbst oder an den Außenwänden der Röhren erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Anlagerung in Poren, die durch die Zusammenlagerung einzelner Nanotubes entsteht.¹¹⁸ Carbon-Nanotubes besitzen eine hohe

elektrische Leitfähigkeit, was einen schnellen Elektronentransfer zu den Aktivzentren möglich machen sollte. Weiter erwähnenswert sind ihre Temperatur- und Oxidations-Resistenz und ihre chemische Inertheit.

2.3.3 Herstellung von Carbon-Nanotubes

Bisher gibt es drei bekannte Wege, um aus einer kohlenstoffhaltigen Vorläuferverbindung einen hohen Anteil an Carbon-Nanotubes zu erhalten: Lichtbogenentladung, Laserverdampfung und Chemische Dampfphasenabscheidung (**Chemical-Vapor-Deposition: CVD**).^{116,119,120}

Erste Möglichkeit der Synthese von Carbon-Nanotubes ist die **Lichtbogenentladung**. Grundlage dieser Methode ist die Erzeugung eines Lichtbogens zwischen zwei Graphitelektroden in Heliumatmosphäre. Bei einem Stromfluss von 100 A verdampft der Kohlenstoff zu einem heißen Plasma, das sich dann teilweise in Form von Carbon-Nanotubes an der Kathode ablagert. Durch Verwendung eines metallischen Katalysators lässt sich das Wachstum der CNTs beschleunigen.

Das zweite gängige Verfahren zur Herstellung von Nanotubes ist die **Laserverdampfung**. Dazu werden Graphitstäbe mit intensiven Laserpulsen beschossen. Die auf diese Weise herausgelösten Kohlenstoffatome werden im Argonstrom zu einer wassergekühlten Kupferelektrode transportiert, auf der die CNTs aufwachsen.

Im Hinblick auf technische Anwendungen ist vor allem die CNT-Synthese über die **chemische Dampfphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD)** von Interesse.

Hierbei werden Metallpartikel auf ein Substrat aufgebracht und ein kohlenstoffhaltiges Gas übergeleitet (Abbildung 2-20, Seite 46). Beim Erhitzen des Substrates auf Temperaturen im Bereich von 500 bis 1000 °C zersetzt sich die eingesetzte Kohlenstoffverbindung an den aufgetragenen Metallpartikeln und es bilden sich Nanoröhren. Durch die Verwendung eines Plasmas lässt sich die benötigte Reaktionstemperatur auf 400 °C erniedrigen (sogenannte plasmaunterstützte Dampfphasenabscheidung, engl. **plasma enhanced CVD, PE-CVD**).

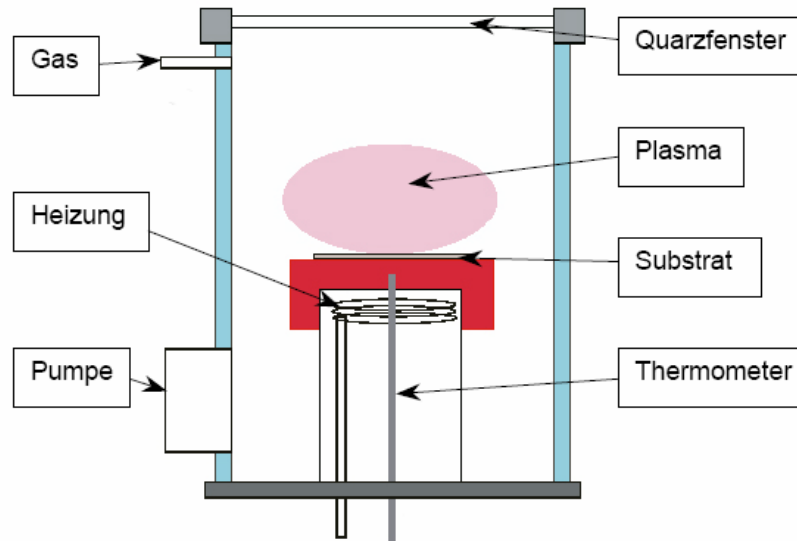


Abbildung 2-20 Herstellung von Carbon-Nanotubes nach der plasmaunterstützten chemischen Dampfphasenabscheidung (PE-CVD-Prozess).¹¹⁶

Die synthetisierten Carbon-Nanotubes weisen nach dem Herstellungsprozess noch Verunreinigungen auf. Hierzu zählen sowohl leere als auch noch mit Metallrückständen gefüllte, mehrwandige Kohlenstoffkapseln („Buckyonions“), Kohlenstoffnanopartikel, wie z.B. Graphitnanopartikel, amorpher Kohlenstoff sowie Fullerene.^{121,122} Da die Eigenschaften der Carbon-Nanotubes stark vom jeweiligen Reinheitsgrad abhängen, ist es dringend notwendig die hergestellten Carbon-Nanotubes nach dem Herstellungsprozess zu reinigen. Eine Übersicht über generelle Reinigungsmöglichkeiten von CNTs findet sich in¹²³. Der anschließende Reinigungsprozess sorgt für zusätzliche Kosten in der Synthese. Daher ist es eine Herausforderung große Mengen von defektfreien Carbon-Nanotubes preiswert herzustellen. Aktuell ist der Herstellungsprozess von Bayer MaterialScience in dieser Richtung führend. In einem zum Patent angemeldeten Wirbelschichtverfahren gelang es Bayer MaterialScience als einem der ersten Hersteller weltweit MWCNTs („Baytubes[®] C150P“) zu niedrigen Kosten und in hoher Reinheit (99 %) in industriell relevanten Mengen herzustellen.¹²⁴

2.3.4 Carbon-Nanotubes in der Sauerstoffreduktion

Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften erscheinen Carbon-Nanotubes als sehr interessante Materialien für katalytische Anwendungen. Ein mögliches Anwendungsgebiet ist z.B. die Verwendung als Trägermaterial in Sauerstoffreduktionskatalysatoren. Jedoch verhalten sich Carbon-Nanotubes in der Sauerstoffreduktion nicht inert, so dass das elektrokatalytische Verhalten der CNTs selbst in Sauerstoffreduktionskatalysatoren nicht vernachlässigt werden

darf.¹²⁵ Die Aktivität beruht vor allem auf Verunreinigungen und Defekten in der Struktur der Carbon-Nanotubes, die den Elektronentransfer positiv beeinflussen können. Vor allem die Gruppe um *Compton* beschäftigte sich intensiv mit dem elektrokatalytischen Verhalten von Carbon-Nanotubes.¹²⁶⁻¹²⁹ Nach ihren Untersuchungen sind die Aktivzentren der Carbon-Nanotubes entweder an den Kantenplätzen der Graphitschicht (edge-planes) oder in Löchern innerhalb der Graphitschicht der Carbon-Nanotubes (basal-planes) lokalisiert (Abbildung 2-21).

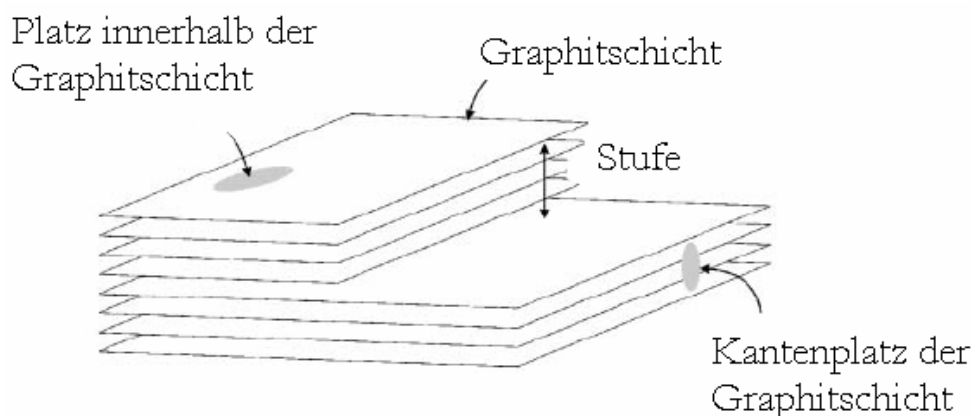


Abbildung 2-21 Mögliche Aktivzentren für die Sauerstoffreduktion an MWCNTs.¹²⁷

Die aktiven Kantenplätze der Graphitschicht sind meist mit sauerstoffhaltigen Gruppen, wie z.B. Carboxyl-, Quinon- oder Hydroxylgruppen dekoriert, die den Elektronentransfer behindern und die Reaktivität der Carbon-Nanotubes herabsetzen. Neben der Reaktivität beeinflusst das Aktivzentrum auch das Selektivitätsverhalten der Carbon-Nanotubes. So konnte in Bezug auf die Sauerstoffreduktion festgestellt werden, dass eine Sauerstoffreduktion an Plätzen innerhalb der Graphitschicht der Carbon-Nanotubes bevorzugt zur Bildung von Wasserstoffperoxid führte, wohingegen die Reaktion an den Kantenplätzen der Graphitschicht direkt zu Wasser führte.¹³⁰⁻¹³²

2.3.5 Funktionalisierung von Carbon-Nanotubes durch eine oxidative Vorbehandlung

Ein Problem bei Verwendung von Carbon-Nanotubes als Trägermaterialien ist ihre wenig funktionelle und hydrophobe Oberfläche, was die Anlagerung und Immobilisierung aktiver Metallpartikel erschwert.^{118,133} Zudem weisen sie im Vergleich zu herkömmlich für Elektrokatalysatoren verwendete Trägermaterialien, wie z.B. Carbon Black (Ruß), eine relativ geringe BET-Oberfläche auf.

Im Hinblick auf die nur geringe Oberfläche der Carbon-Nanotubes besteht die Möglichkeit einzelne CNTs miteinander zu verzweigen. *Xia et al.* konnten so die BET-Oberfläche von 30 auf über 200 m²/g steigern¹³⁴ (Vergleich mit kommerziellen Farbrüßen: Vulcan XC-72R: ca. 250 m²/g, Printex XE2: ca. 900 m²/g, Black Pearls 2000: ca. 1500 m²/g⁹¹).

Im Hinblick auf die wenig funktionelle Oberfläche der Carbon-Nanotubes besteht die Möglichkeit, die Oberfläche der CNTs durch eine oxidative Vorbehandlung mit Sauerstoffgruppen zu funktionalisieren und so die Anlagerung aktiver Metallpartikel zu erleichtern.^{40,41,133} Eine der am häufigsten eingesetzten Methoden zur Funktionalisierung kohlenstoffartiger Materialien und im speziellen von MWCNTs ist die Behandlung mit stark oxidierenden Reagenzien sowohl in der Flüssigphase unter Verwendung von z.B. Salpetersäure (HNO₃), als auch in der Gasphase (Sauerstoff, Luft, Ozon).^{89,133,135-143} Vor allem die Oxidation von MWCNTs in der Flüssigphase mit Salpetersäure erwies sich als sehr effektiv, um MWCNTs mit Sauerstoffgruppen zu funktionalisieren. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 2-4.

Tabelle 2-4 Übersicht über Methoden, um MWCNTs mit HNO₃ zu oxidieren.

Oxidationsmittel	Behandlungsart	Katalysator	Literatur
HNO ₃	Kochen bei 122 °C	Fe/MWCNTs	<i>Wang et al.</i> ⁸⁹
HNO ₃	Kochen in der Mikrowelle	Pt/MWCNTs	<i>Chen et al.</i> ¹³⁵
HNO ₃ /H ₂ SO ₄	Kochen	Pt/MWCNTs	<i>Li und Hsing</i> ¹³⁶
HNO ₃ /H ₂ O ₂	Unter Rückfluss Kochen	Pt/MWCNTs	<i>Ma et al.</i> ¹³⁷
HNO ₃	Elektrochemische Oxidation	MWCNTs	<i>Ye et al.</i> ¹³⁸
HNO ₃	Gasphase	MWCNTs	<i>Xia et al.</i> ¹³⁹

Die Folge der Oxidation ist die Erzeugung überwiegend sauerstoffhaltiger Gruppen auf der Oberfläche der Carbon-Nanotubes (Abbildung 2-22, Seite 49).

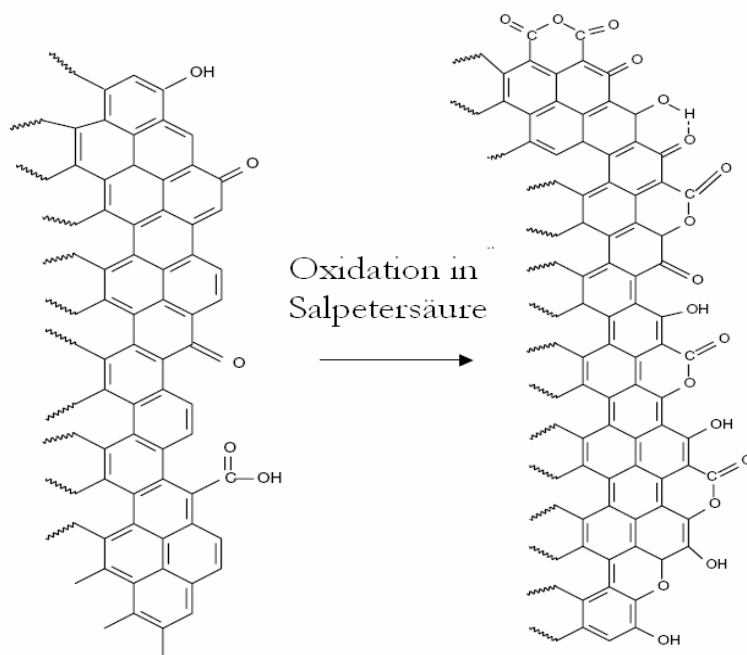


Abbildung 2-22 Oberfläche von Carbon-Nanotubes vor und nach einer Oxidation in Salpetersäure.¹⁴⁰

Aus katalytischer Sicht erweist sich die Oxidation in Salpetersäure als wichtiger Vorbehandlungsschritt.^{118,133} *Li et al.* berichteten, dass die durch die Behandlung eingeführten sauerstoffhaltigen Gruppen die hydrophoben Eigenschaften der Carbon-Nanotubes herabsetzten, wodurch die Oberfläche leichter für die Metallvorläuferverbindungen zugänglich und eine höhere Dispersität erreicht wurde.¹⁴⁴ Zudem wurde durch die Oxidation die BET-Oberfläche der jeweiligen Träger erhöht. *Li* und *Hsing* konnten durch die Oxidation in Salpetersäure die BET-Oberfläche der Carbon-Nanotubes von 50 auf 58 m²/g steigern.¹³⁶

Alexeyeva und Tammeveski untersuchten den Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung auf die katalytischen Eigenschaften von MWCNTs in der Sauerstoffreduktion.¹⁴⁵ Nach ihren Untersuchungen führte die Oxidation im Vergleich zu den unbehandelten CNTs zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität. *Lin et al.* studierten den Einfluss einer Oxidation in Salpetersäure auf die katalytischen Eigenschaften von Co/CNT-Katalysatoren hinsichtlich der Dehydrierung von Cyclohexanol.¹⁴⁶ Mittels HR-TEM konnte gezeigt werden, dass durch die Oxidation 80 % der CNT-Spitzen geöffnet wurden, so dass sowohl die innere als auch die äußere Oberfläche der Carbon-Nanotubes von der Säure angegriffen wurde. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Alexeyeva und Tammeveski* zeigten die oxidierten CNTs eine höhere Aktivität als die unbehandelten. Auch für die anschließende Modifizierung mit Cobalt erwies sich die Oxidation als förderlich. Die Katalysatoren auf Grundlage der oxidierten CNTs zeigten eine deutlich höhere Aktivität als die Katalysatoren auf Basis der unbehandelten CNTs. TEM-Messungen konnten zeigen, dass die Cobaltpartikel in den Katalysatoren auf Basis der oxidierten

CNTs homogener verteilt waren. Die Autoren mutmaßten, dass die oxidierte CNT-Oberfläche eine Agglomeration der Cobaltpartikel verhinderte und dass dadurch eine höhere Dispersität der metallischen Phase erreicht wurde.

Die durch die Oxidation eingebrachten funktionellen Sauerstoffgruppen sind häufig der Ausgangspunkt für eine Vielzahl von weiteren Reaktionsschritten, sodass letztlich auch die vielfältigen Möglichkeiten der organischen Synthesechemie für die Modifizierung der Nanotubes genutzt werden können.^{118,147} *Giordano et al.* verwendeten eine Oxidation von Carbon-Nanotubes, um Rhodiumnanopartikel auf Carbon-Nanotubes aufzubringen.¹⁴⁸ Der entscheidende Schritt in ihrem Reaktionsnetzwerk war die Bildung eines „Nanotubes-Salzes“, das die anschließende Anlagerung des Rhodiums erleichterte. Die Aktivierung des Katalysators und die Bildung der Metallnanopartikel erfolgte abschließend durch Behandlung im Wasserstoffstrom bei 200 °C (Abbildung 2-23).

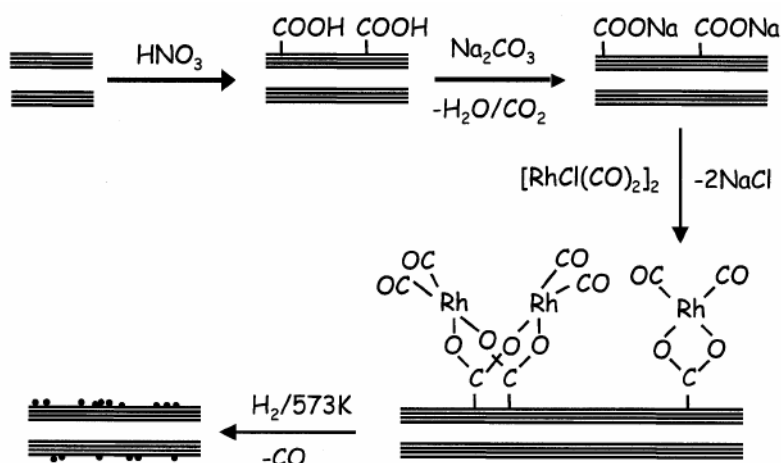


Abbildung 2-23 Herstellung von Metallnanopartikeln auf einer Carbon-Nanotubes-Oberfläche.¹⁴⁸

Säurechloride bilden in der organischen Chemie einen idealen Ausgangspunkt, um stickstoffhaltige Gruppen auf Nanotubes zu erzeugen. So führt die Reaktion der Säurechloride mit konz. Ammoniak zu NH_2 -Gruppen, die dann für weitergehende Reaktionen verwendet werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Arbeit von *Ros et al.*, die unter Verwendung von Anthralin-Säure Rhodium auf Kohlenstoffnanofasern aufbrachten.¹⁴⁹ Ausgangspunkt ihrer Synthese ist eine vorangestellte Oxidation der Nanofasern mit Salpetersäure. Im nächsten Schritt wurden die erzeugten Carboxylgruppen mit Hilfe von Thionylchlorid (SOCl_2) in die entsprechenden Säurechloride umgewandelt. Abgeschlossen wurde die Synthese mit der Anlagerung der Anthralin-Säure und der abschließenden Aufbringung des Metalls (Abbildung 2-24, Seite 51).

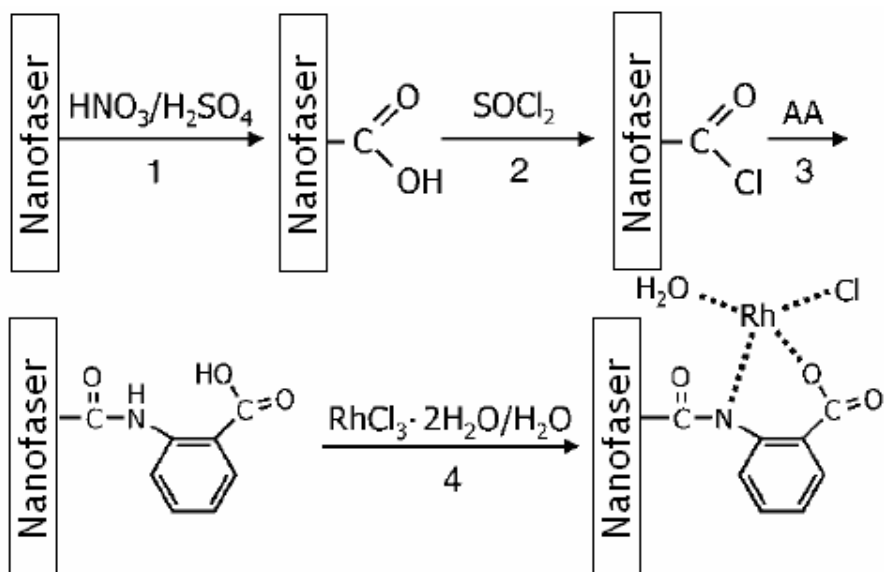


Abbildung 2-24 Generelles Schema der Immobilisierung von Rh/Anthralin-Säure (AA).¹⁴⁹

Neben der Einbringung funktioneller Gruppe wird die Oxidation häufig auch dazu verwendet, um herstellungsbedingte Verunreinigungen, wie z.B. amorphen Kohlenstoff oder metallische Rückstände, aus den Carbon-Nanotubes zu entfernen.^{123,150} Zur Entfernung metallischer Verunreinigungen erweist sich alleine die Oxidation in der Flüssigphase als effektiv. Die notwendigen, harschen Reaktionsbedingungen jedoch können die Struktur der Carbon-Nanotubes schädigen und zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.

Die Oxidation in der Gasphase unter Verwendung von Luft oder Sauerstoff entfernt am effektivsten die kohlenstoffartigen Rückstände in den Carbon-Nanotubes.^{151,152} Diese Methode hat gegenüber der Oxidation in der Flüssigphase zwei wesentliche Vorteile. So ist der Verlust an Probenmaterial und die Schädigung der CNT-Struktur nur gering; zum anderen werden im Laufe der Aufreinigung keine zusätzlichen Defekte erzeugt. *Behler* und *Osswald* konnten an SWCNTs und MWCNTs mit Hilfe von Raman-Messungen zeigen, dass die Oxidation in Luft (allerdings in einem sehr schmalen Temperatur-Intervall von 350 °C bis 450 °C)) gezielt eingesetzt werden kann, um amorphe Kohlenstoff-Fragmente ohne Schädigung der Struktur aus den Nanotubes zu entfernen.¹⁵³⁻¹⁵⁵ *Xia et al.* fanden einen eleganten Weg, um die Vorteile der Flüssig- und Gasphasenoxidation miteinander zu kombinieren. Sie oxidierten MWCNTs unter Verwendung von Salpetersäure in der Gasphase. Dieses Verfahren war genauso effektiv wie die Oxidation in der Flüssigphase, schädigte die Struktur aber kaum, so dass die Nebenreaktionen und die Probenverluste gering waren.¹³⁹

3 Aufgabenstellung

Auf der Suche nach alternativen, platinfreien Katalysatoren für die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion sind in den letzten Jahren vor allem Eisen-Stickstoff-modifizierte Ruße (M-N/C-Katalysatoren) in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Trotz intensiver Arbeiten reicht die bisher erzielte Aktivität dieser Katalysatoren jedoch nicht aus, um die Standard-Platinkatalysatoren zu ersetzen. Als größtes Hindernis erwies sich die zu geringe Dichte an Aktivzentren. Zudem sind die genaue Struktur der Aktivzentren und die Vorgänge während ihrer Bildung umstritten.

Ein weiteres Problem besteht in der Verwendung der Ruße als Trägermaterial. So führt deren Korrosionsneigung zu einem Wachstum- bzw. Ablösen von Katalysatorpartikeln („Leaching“) wodurch die Langzeitstabilität von Ruß basierten Katalysatoren stark verringert wird.^{39-41,156} Zudem ist die Dichte der Aktivzentren für Ruß basierte Katalysatoren bereits sehr hoch, so dass eine weitere Erhöhung schwierig erscheint.

Vor diesem Hintergrund scheint es ratsam neuartige Kohlenstoffmaterialien in der Synthese einzusetzen und zu versuchen die Zentrendichte auf diese Weise zu erhöhen. Ein in dieser Hinsicht sehr viel versprechendes Kohlenstoffmaterial sind mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs). Diese zeichnen sich durch eine Reihe von Eigenschaften aus, die für einen Einsatz in der Sauerstoffreduktion sehr interessant erscheinen (vgl. Abschnitt 2.3.2).^{157,158}

Erstes Ziel der vorliegenden Arbeit war es das Konzept der Eisen-Stickstoff-modifizierten Ruße auf MWCNTs zu übertragen und zu verifizieren, dass MWCNTs sich als Trägermaterial in der Sauerstoffreduktion eignen. Hierfür wurden MWCNTs durch Verwendung von Eisen-N₄-Chelat-Komplexen (Porphyrin- und Phenanthrolin) oder durch Behandlung mit einem Eisensalz (FeAc) mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und im Inertgasstrom pyrolysiert. Als Testreaktion diente die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff im sauren Medium.

Im zweiten Teil wurde untersucht, wie die Aktivität dieses neuartigen Katalysators hinsichtlich der Sauerstoffreduktion von verschiedenen Syntheseparametern abhängt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss der in Abbildung 3-1, Seite 53 dargestellten Parameter, von denen im Folgenden einige ausführlicher vorgestellt werden.

Aufgabenstellung

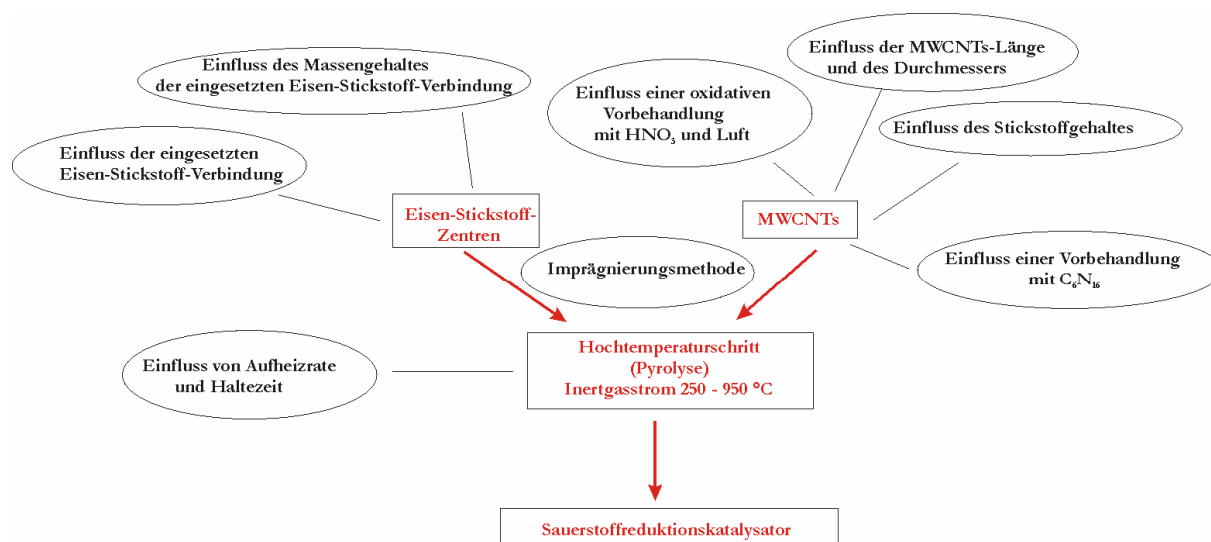


Abbildung 3-1 Übersicht über die untersuchten Präparationsparameter auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von präparierten M-N/C-Katalysatoren

Einfluss der MWCNTs-Eigenschaften

Im Gegensatz zu anderen Trägern zeichnen sich Carbon-Nanotubes dadurch aus, dass ihre physikochemischen Eigenschaften wie Länge und Durchmesser gezielt über den Herstellungsprozess beeinflusst werden können; jedoch ist wenig bekannt darüber, wie sich dies auf ihre Reaktivität auswirkt. Daher wurde der Einfluss der Nanotubes-Länge und des Nanotubes-Durchmessers auf die resultierende Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs intensiver untersucht.

Einfluss des Stickstoffgehaltes

Der Stickstoffgehalt spielt eine elementare Rolle in der Synthese aktiver Sauerstoffreduktionskatalysatoren, so dass immer wieder nach Vorläuferverbindungen zur Anreicherung von Kohlenstoffträgern mit Stickstoff gesucht wird. Die Modifizierung der MWCNTs mit Stickstoff erfolgte in dieser Arbeit einmal direkt während der Nanotubes-Synthese durch Verwendung einer stickstoffhaltigen Vorläuferverbindung und ein anderes Mal durch Imprägnierung von MWCNTs mit der stickstoffreichen Vorläuferverbindung 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (C₆N₁₆). In beiden Fällen galt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen dem Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nanotubes und der resultierenden Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs.

Alternative Imprägnierungsmethode

Standardmäßig erfolgte die Katalysatorpräparation in dieser Arbeit durch Imprägnierung der Nanotubes mit der entsprechenden Eisenvorläuferverbindung und einer abschließenden Pyrolyse im Inertgasstrom. Der pulverförmige Katalysator wurde in einem Gemisch aus Nafion, Ethanol und Wasser suspendiert und die Suspension auf die Elektrode getropft. In einer alternativen Präparationsmethode wurde der Katalysator schrittweise direkt auf der Elektrode präpariert und damit Katalysatorsynthese und Aufbringung des Katalysators auf die Elektrode miteinander kombiniert. Es sollte untersucht werden, ob die Synthese des Katalysators direkt auf der Elektrode möglich ist und ob eine Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren mittels der elektrochemisch induzierten Pulsabscheidung eine alternative Methode zur herkömmlich verwendeten, wässrigen Imprägnierungsmethode darstellt.

Aufgrund der Vielzahl an variierten Parametern liegt das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit nicht auf einem detaillierten Verständnis des Einflusses der einzelnen Parameter, sondern auf einem grundlegenden Zusammenhang zwischen jeweils variiertem Parameter und resultierender Sauerstoffreduktionsaktivität und -selektivität.

Im dritten Teil der Arbeit sollte gezielt der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die katalytische Aktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs untersucht werden. Die zentrale Fragestellung war hierbei, ob die Charakterisierung der Katalysatoren nach der Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen neue Aufschlüsse über die Vorgänge während der Bildung der Aktivzentren geben kann, da diese Abläufe in der Literatur bisher noch nicht eindeutig aufgeklärt wurden, für ein optimiertes Katalysatordesign jedoch dringend erforderlich sind. Die Untersuchungen wurden an mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs durchgeführt, da dies als das für die Untersuchungen einfachste Katalysatorsystem angesehen wurde.

Im letzten Teil sollte evaluiert werden, inwieweit Impedanzmessungen dazu beitragen können, ein Verständnis über den eigentlichen elektrokatalytischen Schritt der Sauerstoffreduktion zu entwickeln. Hierzu sollten die hergestellten Katalysatoren mittels Impedanzmessungen untersucht werden und die geschwindigkeitsbestimmenden bzw. hemmenden Schritte der Sauerstoffreduktion identifiziert werden.

In Abbildung 3-2 sind die verschiedenen Zielstellungen dieser Arbeit noch einmal schematisch dargestellt.

- 1) Entwicklung eines neuartigen Katalysators auf Basis von MWCNTs und katalytisch aktiven Eisen-Stickstoff-Zentren und Testung in der elektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff im sauren Medium
- 2) Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Syntheseparametern und resultierender Sauerstoffreduktionsaktivität und Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion
- 3) Untersuchungen zur Bildung des Aktivzentrums während der Pyrolyse
- 4) Untersuchungen zum elektrokatalytischen Schritt der Sauerstoffreduktion mittels Impedanzmessungen.

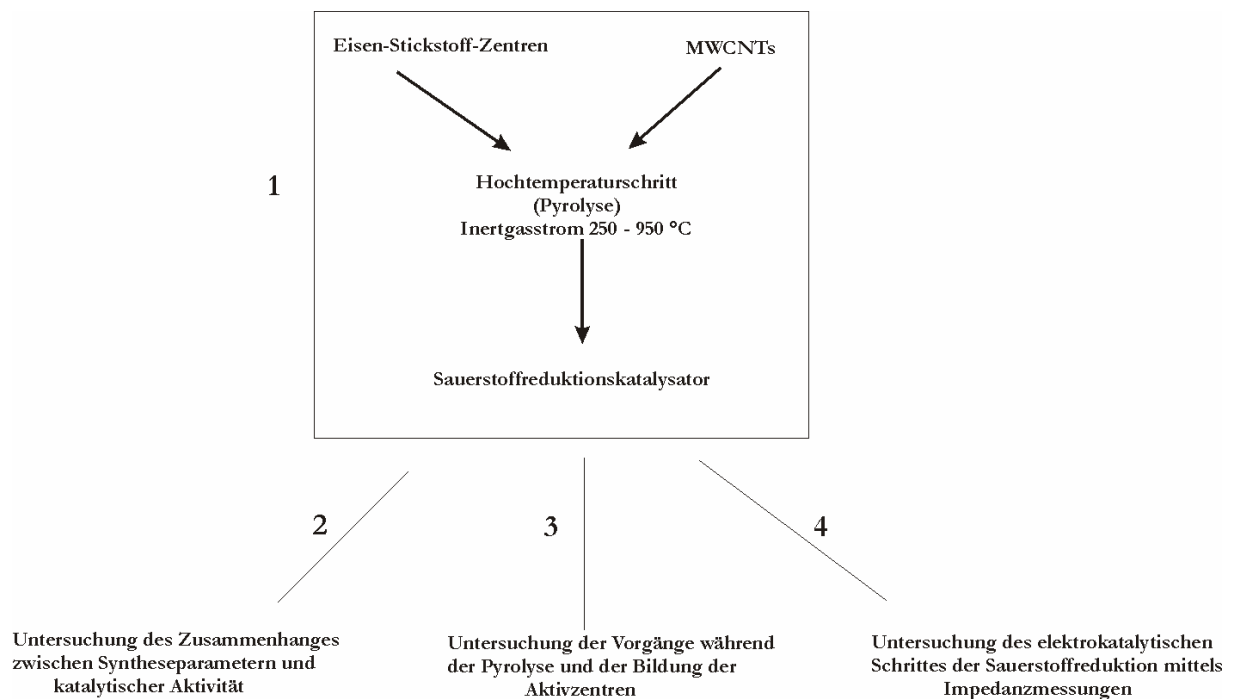


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung der Zielstellungen in der vorliegenden Arbeit.

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese der Sauerstoffreduktionskatalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurden Katalysatoren für die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff hergestellt, indem mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (im folgenden als MWCNTs bezeichnet, unbehandelt oder vorbehandelt) mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und anschließend bei hohen Temperaturen behandelt wurden.

Die Synthese bestand aus folgenden drei Schritten.

- 1) Vorbehandlung von kommerziellen MWCNTs
- 2) Modifizierung der MWCNTs mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren
- 3) Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom

4.1.1 Vorbehandlung von kommerziellen MWCNTs

In der Arbeit wurden fünf verschiedene MWCNTs verwendet, die sich hinsichtlich ihrer Länge, äußeren Durchmessers und der Herstellungsfirma voneinander unterschieden (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1 Überblick über die Spezifikationen der eingesetzten MWCNTs.

Hesteller/Bezeichnung	Außendurchmesser d_a / [nm]	Innendurchmesser d_i / [nm]	Länge l [μm]
Aldrich/MWCNTs	60-100	5-10	unbekannt
Nanoport/L-MWCNTs-2040	20-40	unbekannt	5-15
Nanoport/S-MWCNTs-2040	20-40	unbekannt	1-2
Nanoport/L-MWCNTs-10	10	unbekannt	1-2

4.1.1.1 Oxidation

Sofern nicht anders vermerkt wurden für alle Versuche MWCNTs vom Typ S-MWCNTs-2040 der Firma Nanoport eingesetzt.

a) Oxidation in der Flüssigphase

Die Oxidation der MWCNTs erfolgte nach einer Vorschrift von *Wang et al.*⁸⁹ Danach wurden 1 g MWCNTs in einem 25 mL Rundkolben vorgelegt und mit 20 mL konzentrierter Salpetersäure

(65 %, Fluka) versetzt. Der Kolben wurde an einen Rückflusskühler gehängt und in ein Ölbad mit Kontaktthermometer getaucht. Die Temperatur wurde schrittweise erhöht, so dass sich ein konstanter Rückfluss ergab (Temperatur Kontaktthermometer; 129 °C). Sofort nach Beginn des Erhitzens bildeten sich im Kühler nitrose Gase in Form brauner Dämpfe aus. Die Reaktion wurde mit 5 h so lange durchgeführt, bis die Dämpfe im Rückflusskühler nur noch leicht bräunlich gefärbt waren. Mit Hilfe einer Saugflasche mit Nutsche, in die ein Glastiegel mit Filterfritte eingesetzt war (Porosität 4), wurde die Säure von den Nanotubes abgetrennt. Der Rückstand wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit unter der Fritte neutral reagierte (pH-Wert = 6). Die Nanotubes wurden abschließend für 20 h bei 75 °C getrocknet.

Herstellung eines MWCNTs-Salzes durch Behandlung der oxidierten MWCNTs mit Natriumcarbonat

Analog einer Versuchsvorschrift von *Giordano et al.* wurden 500 mg der oxidierten MWCNTs in 30 ml Toluol suspendiert.¹⁴⁸ Dazu wurde eine Lösung aus 20 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (>99 %, Roth) in 5 mL Wasser gegeben und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es folgte eine Behandlung im Ultraschallbad bei einer Badtemperatur von ca. 40 °C für 2 h. Anschließend wurde das Gemisch abermals für 15 min gerührt, über eine Glasfritte (Porosität 4) mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und mit 200 mL destilliertem Wasser nachgewaschen. Die so behandelten MWCNTs wurden über Nacht bei 110 °C getrocknet.

b) Oxidation in der Gasphase

Die Gasphasenoxidation der MWCNTs erfolgte im Luft- bzw. Sauerstoffstrom in der in Abbildung 4-1 auf Seite 58 dargestellten Apparatur. Der gewünschte Volumenstrom an Luft bzw. Sauerstoff wurde über ein Rotameter eingestellt. Nach dem Formierrohr strömte das entsprechende Gas über einen Sättiger und danach zur Absaugung. Das Formierrohr selbst befand sich in einem beheizbaren Metallmantel. Das Rohr wurde so in den Ofen eingebaut, dass sich die MWCNTs (150 mg pro Versuch) in der Mitte der Heizzone des Ofens befanden. Vor jeder Messung wurde das Formierrohr für 15 min mit dem Reaktionsgas durchgespült. Anschließend wurde am Computer das Heizprogramm gestartet und die Oxidation durchgeführt.

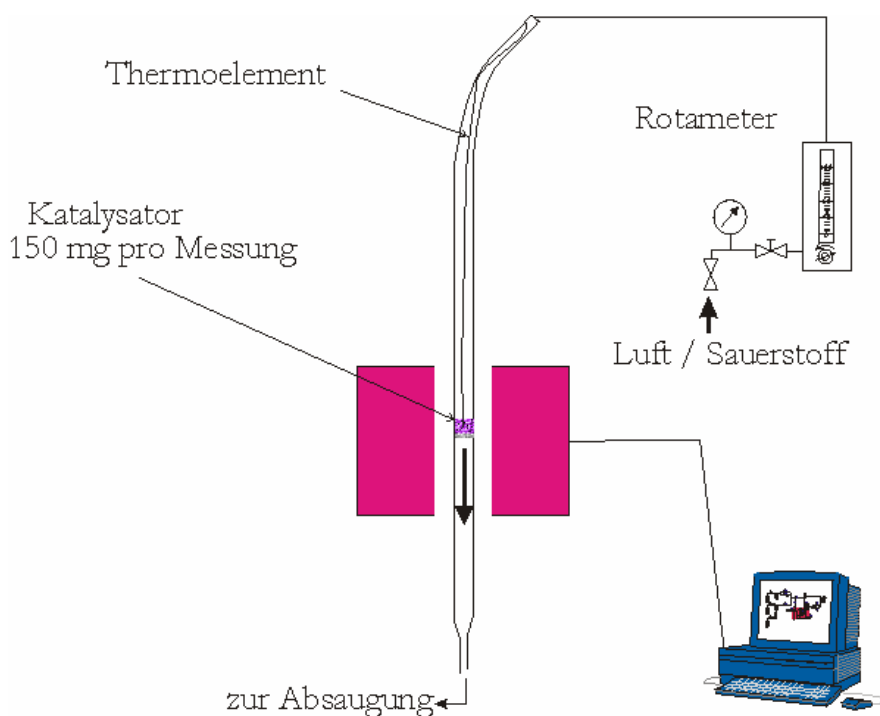


Abbildung 4-1 Schematischer Aufbau der Apparatur zur Oxidation der MWCNTs in der Gasphase mit Luft bzw. Sauerstoff.

Die im Einzelnen durchgeführten Messungen sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Für alle Messungen wurden 150 mg L-MWCNTs-2040 der Firma Nanoport eingesetzt. Um die Oxidation in der Gas- und in der Flüssigphase miteinander zu vergleichen, wurden beide bei der gleichen Temperatur durchgeführt (jeweils $T \approx 122^\circ\text{C}$).

Tabelle 4-2 Übersicht über die Versuche zur Gasphasenoxidation von MWCNTs.

Oxidationsmittel	V^o [L/h]	Oxidationstemperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Haltezeit [h]
Luft	5,0	135°C	15	5
O ₂	2,3	135°C	15	5

4.1.1.2 Modifizierung der MWCNTs mit Stickstoff

Die Modifizierung der Nanotubes mit Stickstoff erfolgte über zwei Präparationswege. Im ersten Fall erfolgte die Anreicherung mit Stickstoff in situ während der Herstellung der Nanotubes. Im zweiten Fall wurden kommerzielle MWCNTs vom Typ L-MWCNTs-10 (Nanoport) mit einer stickstoffreichen Vorläuferverbindung modifiziert und diese anschließend zersetzt.

a) In situ während der MWCNT-Synthese

Stickstoffhaltige Nanotubes wurden von Frau Kirsten Prehn an der Technische Universität Hamburg-Harburg durch einen Gasfluss CVD-Prozess bei 760 °C hergestellt. Dabei wurde Ferrocen als Quelle für den MWCNT-Wachstumskatalysator verwendet, dass im Verhältnis von 8 Gew.-% in Toluol gelöst und zusammen mit diesem in das Reaktionsrohr eingespritzt wurde (V_{H_2} : 0,018 L/min, V_{Ar} : 0,2 L/min). Toluol fungierte als Kohlenstoffquelle für das Wachstum der Carbon-Nanotubes, während gleichzeitig Acetonitril als Stickstoffquelle in den Gasstrom eingespritzt wurde. Als Substrat wurde ein Silicium-Wafer verwendet (Abbildung 4-2).

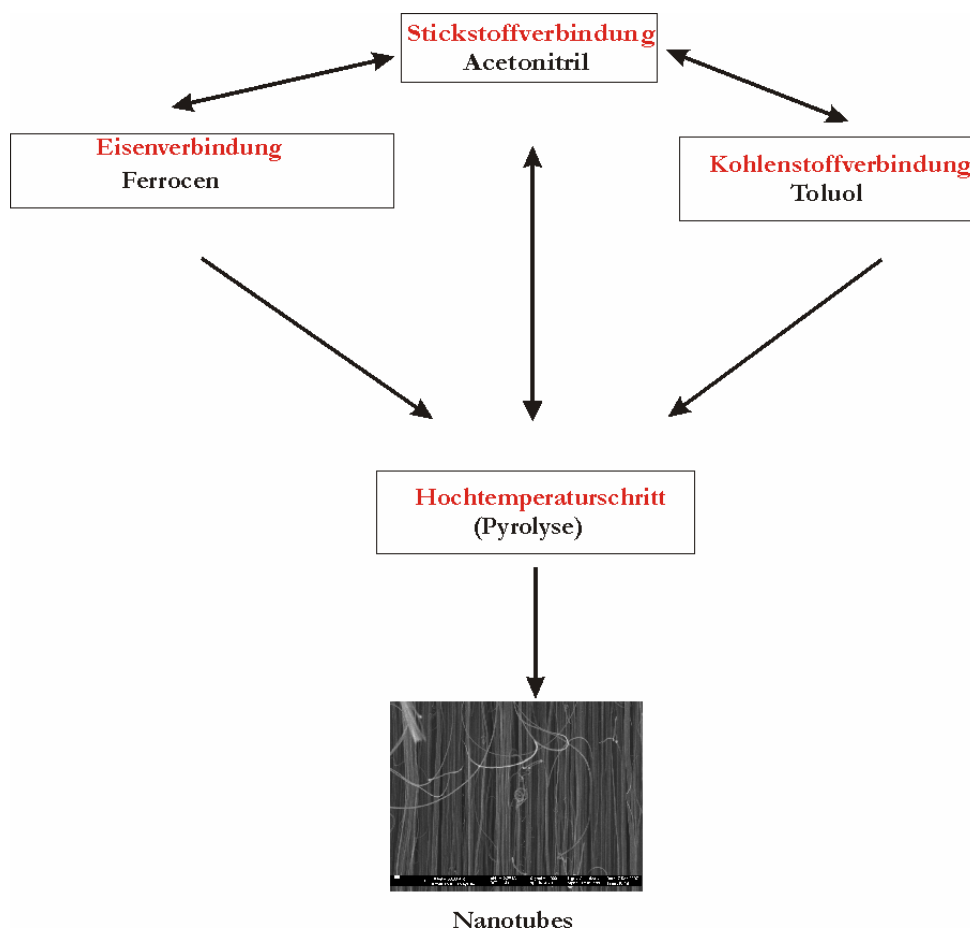


Abbildung 4-2 Herstellung stickstoffreicher Carbon-Nanotubes mittels CVD-Prozess.

Durch Variation des Acetonitril/Toluol-Verhältnisses und der Reaktionszeiten wurden Nanotubes mit unterschiedlichen Eisen- und Stickstoffgehalten hergestellt (Tabelle 4-3, Seite 60).

Tabelle 4-3 Übersicht über die mittels CVD hergestellten Carbon-Nanotubes (Nomenklatur und Charakterisierungsdaten zur Verfügung gestellt von K. Prehn, K. Schulte, TU-Hamburg-Harburg).

Bezeichnung .	Acetonitril: Toluol Verhältnis	Reaktionszeit t [h]	w(Fe) [Gew.-%±10%]	w(N) [Gew.-%±10]
AL10	1:5	2	3.29	0.50
V045	1:3	1	6.26	2.80
V046	1:2	1	6.06	6.26
V044	1:2	2	-	3.20
V048	1:1	1	6.96	9.0

b) Nachträgliche durch die Verwendung einer stickstoffreichen Verbindung

x mg (x = 2,5, 5, 10 und 25 mg) der stickstoffreichen Verbindung 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (im Folgenden als C_6N_{16} bezeichnet, zur Verfügung gestellt von: M. Schwarz, E. Kroke, Bergakademie Freiberg) wurden in 50 mL Aceton gelöst. 100 mg Nanotubes vom Typ L-MWCNTs-10 der Firma Nanoport wurden hinzugefügt und die Mischung für jeweils 15 min zuerst magnetisch und danach im Ultraschallbad homogenisiert. Unter magnetischem Rühren wurde das Aceton bei Raumtemperatur verdampft und die modifizierten MWCNTs über Nacht im Abzug getrocknet. Zur Zersetzung der stickstoffreichen Vorläuferverbindung wurden 110 mg der mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs in ein Quarzschiffchen eingewogen und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1,5 °C/min im Argonstrom auf 250 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 1 h gehalten.

4.1.2 Modifizierung der MWCNTs mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren

Im nächsten Schritt der Katalysatorherstellung wurden die MWCNTs mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür zwei Methoden angewandt:

In der **Imprägnierungsmethode** wurden die Nanotubes mit einer Lösung der Eisen-Vorläuferverbindung nach der feuchten Imprägnierungsmethode (wet-impregnation, Imprägnierung aus überstehender Lösung) modifiziert (Gegensatz: trockene Imprägnierung: incipient-wetness, d.h. die eingesetzte Lösung der Vorläuferverbindung entspricht genau dem

Porenvolumen des Trägers). Die imprägnierten Nanotubes werden getrocknet und im Inertgasstrom pyrolysiert.

In der anderen Methode erfolgte die Modifizierung der MWCNTs mit den Eisen-Stickstoff-Zentren mittels der **elektrochemisch induzierten Pulsabscheidung**. Durch diese Methode war ein schrittweiser Aufbau des Katalysators direkt auf der Elektrode möglich (bottom-up-Synthese). Beide Modifizierungsmethoden werden im Folgenden näher vorgestellt.

4.1.2.1 Modifizierung der MWCNTs nach der Imprägnierungsmethode

Standardmäßig erfolgte die Synthese der Katalysatoren nach der Imprägnierungsmethode. Hierzu wurden die MWCNTs in einer geeigneten Lösung der jeweiligen Eisen-Stickstoff-Verbindung für 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Abschließend wurde das verwendete Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Abzug verdunstet (Abbildung 4-3).

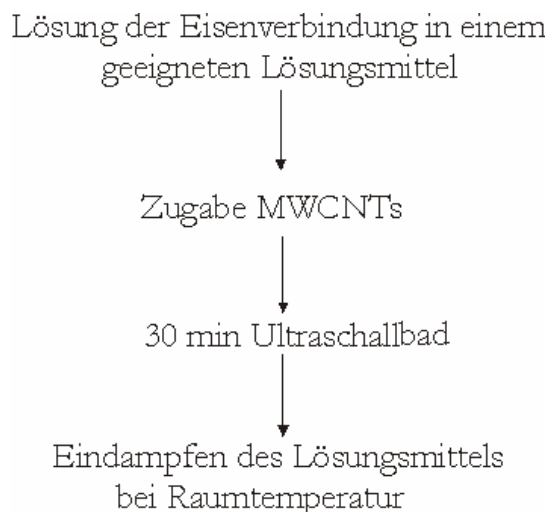


Abbildung 4-3 Modifizierung von MWCNTs mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren nach der Imprägnierungsmethode.

Als Eisen-Stickstoff-Verbindungen dienten in dieser Arbeit ein Eisenporphyrin (Eisentetramethoxyphenylporphyrin, im Folgenden als FeTMPP-Cl abgekürzt) sowie Eisenphenanthrolin ($\text{Fe}(\text{phen})_3$). Zusätzlich wurden die MWCNTs mit der stickstofffreien Eisenverbindung Eisenacetat (FeAc) modifiziert. Sofern nicht anders vermerkt betrug die Zielbeladung an Eisen jeweils 1 Gew.-%.

Imprägnierung der MWCNTs mit Eisentetramethoxyphenylporphyrin

Die Imprägnierung der MWCNTs mit dem Eisenporphyrin erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von *Schulenburg et al.*:²³ 14,7 mg des rotbraunen Eisenporphyrins FeTMPP-Cl (Sigma-Aldrich) wurden in 100 ml Aceton (99,9 %, Roth) gelöst und magnetisch für 15 min gerührt. Zu der dunkelbraunen Lösung wurden 100 mg MWCNTs hinzugegeben und das Gemisch für 15 min zunächst intensiv mit dem Magnetrührer gerührt und danach 15 min im Ultraschallbad behandelt. Abschließend wurde das Aceton unter weiterem Rühren bei Raumtemperatur im Abzug verdunstet.

Für eine Zielbeladung von 2 bzw. 3 Gew.-% Eisen betrug die Menge an Porphyrin 29,4 mg (100 ml Aceton) bzw. 44,0 mg (150 ml Aceton).

Imprägnierung der MWCNTs mit Eisenphenanthrolin

Die Synthesevorschrift zur Imprägnierung wurde einem Artikel von *Bron et al.* entnommen.⁸⁶ Für eine Zielbeladung von 2 Gew.-% Eisen wurden 10 mg Eisensulfat und 22,1 mg Phenanthrolin-Monohydrat (Fluka) in einer Mischung aus je 10 mL Wasser und Methanol (99,9 % Roth) gelöst. Zur tiefroten Lösung des sich bildenden Tris(1,10-Phenanthrolin)eisen-Komplexes wurden 100 mg MWCNTs und 5 ml Aceton (um die Suspendierfähigkeit der Nanotubes zu erhöhen) hinzugefügt und die Mischung für 15 min zunächst magnetisch gerührt und anschließend 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die Flüssigkeit wurde durch stehen lassen im Abzug über Nacht bei Raumtemperatur verdunstet. Die modifizierten MWCNTs wurden abschließend für 6 h bei 80 °C getrocknet.

Imprägnierung der MWCNTs mit Eisenacetat

Für eine Zielbeladung von 2 Gew.-% Eisen wurden 6,4 mg Eisenacetat (99,995 %, Sigma-Aldrich) in 1 mL Ethanol gelöst und mit einer Suspension von 100 mg MWCNTs in 50 mL Aceton vereint. Nach mechanischem Rühren und einer Behandlung im Ultraschallbad von 15 min wurde die Flüssigkeit unter Rühren bei Raumtemperatur eingedampft, die modifizierten MWCNTs über Nacht im Abzug stehen gelassen und am nächsten Tag für 6 h bei 80 °C getrocknet.

4.1.2.2 Modifizierung der MWCNTs mittels elektrochemisch induzierter Polymerisierung

Im Gegensatz zur Imprägnierungsmethode erfolgte die Modifizierung der Nanotubes mit der Eisen-Stickstoff-Verbindung mittels **elektrochemisch induzierter Polymerisierung (Pulsabscheidung)** *direkt* auf der Elektrode. Hierzu wurden die Nanotubes zunächst in einem Gemisch aus Nafion, Ethanol und Wasser suspendiert. Von dieser Suspension wurden 5 μL auf eine Glaskohlenstoffelektrode aufgetropft. Anschließend wurden die Nanotubes mittels Polymerisierung mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert. Die Polymerisierung erfolgte in einer Dreielektrodenanordnung (vgl. Abschnitt 4.2) bestehend aus einem Silberdraht als Bezugselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer rotierenden Scheibenelektrode als Arbeitselektrode. Die Elektroden tauchten in eine Lösung aus jeweiliger Eisen-Stickstoff-Verbindung (FeTMPP-Cl oder Fe(phen)_3 Leitsalz (Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, TBABF_4 , FeTMPP-Cl) und Dimethylformamid (DMF, FeTMPP-Cl) bzw. Wasser (Fe(phen)_3) ein. Die Durchführung der Polymerisierung ist sowohl kontinuierlich als auch gepulst bekannt (vgl. Abschnitt 7.1.4). In dieser Arbeit wurde die gepulste Polymerisierung verwendet. Hierzu mussten zunächst zwei Potenzialwerte festgelegt werden, innerhalb derer die Polymerisierung erfolgte (Bestimmung der Pulssequenz). Dies geschah durch Aufnahme eines Zyklovoltammogramms (CVs) der jeweiligen Eisen-Stickstoff-Verbindung.

Polymerisierung von Eisentetramethoxyphenylporphyrin

Im Falle von FeTMPP-Cl wurde für die Aufnahme des Zyklovoltammogramms die das Eisenporphyrin enthaltende Lösung (3 mM FeTMPP-Cl in 5 mL DMF (Riedel-de-Haën, Seelze)/0,1 M TBABF_4 (Fluka, Buchs)) zunächst für 15 min mit Argon gespült, um Sauerstoffreste aus der Lösung zu entfernen. Danach wurden Zyklovoltammogramme im Potenzialbereich zwischen 1,8 und -0,5 V (gegen Silberdraht, Ag) aufgenommen (Abbildung 4-4, Seite 64).

Auffallend ist der Reduktions-Peak bei -0,3 V (Ag), der auf den $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Übergang des Eisens zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 5.4.1.1). Die für die Polymerisierung interessierende Oxidation des Porphyrins erfolgt in mehreren, teilweise reversiblen Schritten. Nach zwei Voroxidationen bei 1,1 und 1,4 V (Ag) erfolgt die irreversible Oxidation des Porphyrin-Rings bei 1,6 V (Ag). Daher wurde das erste Potenzial für die Polymerisierung auf 1,6 V (Ag) festgelegt. Der zweite Potenzialwert ist nun beliebig wählbar. Um Redoxprozesse des Eisens während der Polymerisierung zu vermeiden, wurde als zweites Potenzial 0 V (Ag) gewählt.

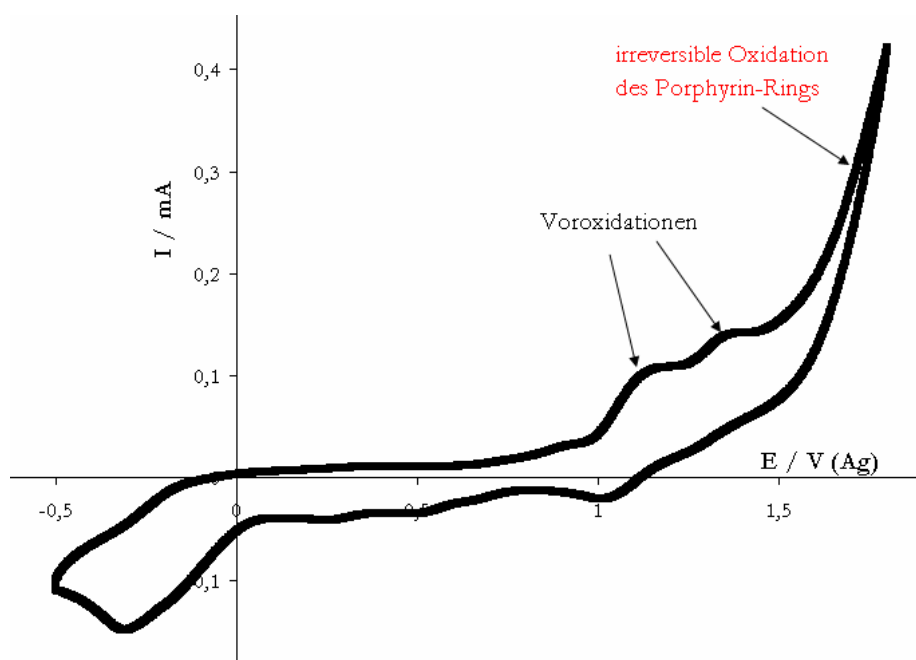


Abbildung 4-4 Zyklovoltammogramm von 3 mM FeTMPP-Cl in DMF/0,1 M TBABF₄, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

Aus den Voruntersuchungen ergab sich die in Tabelle 4-4 aufgeführte Pulssequenz für die Polymerisierung:

Tabelle 4-4 Pulssequenz für die Polymerisierung der MWCNTs mit FeTMPP-Cl.

E [V (Ag)]	Pulsdauer [s]
0	2
1,6	3
0	2

Diese Pulssequenz wurde standardmäßig 50-mal wiederholt, später wurde die Zahl der Wiederholungen variiert.

Polymerisierung von Eisenphenanthrolin

Das Zyklovoltammogramm der Eisenphenanthrolin enthaltenden Lösung (3 mM Eisensulfat, 9 mM 1,10-Phenanthrolin in 5 mL Wasser) ist in Abbildung 4-5 auf Seite 65 dargestellt. Markantes Merkmal ist der reversible Peak bei 0,6 V (Ag), der auf den Fe^{2+/3+}-Übergang des Eisens zurückzuführen ist.^{159,160} Wie auch für das analog untersuchte Eisenporphyrin, vollzieht sich die Oxidation des Eisenphenanthrolins in mehreren Stufen, wobei die irreversible Oxidation

bei einem Potenzial von 1,6 V (Ag) erfolgt. Daher wurde das Potenzial der Abscheidung zu 1,6 V (Ag) festgelegt, während als zweites Potenzial 0 V gewählt wurde. Dies sind die gleichen Potenzialwerte wie für das Eisenporphyrin, weshalb die Polymerisierung ebenfalls mit der in Tabelle 4-4 auf Seite 64 aufgeführten Pulssequenz erfolgte.

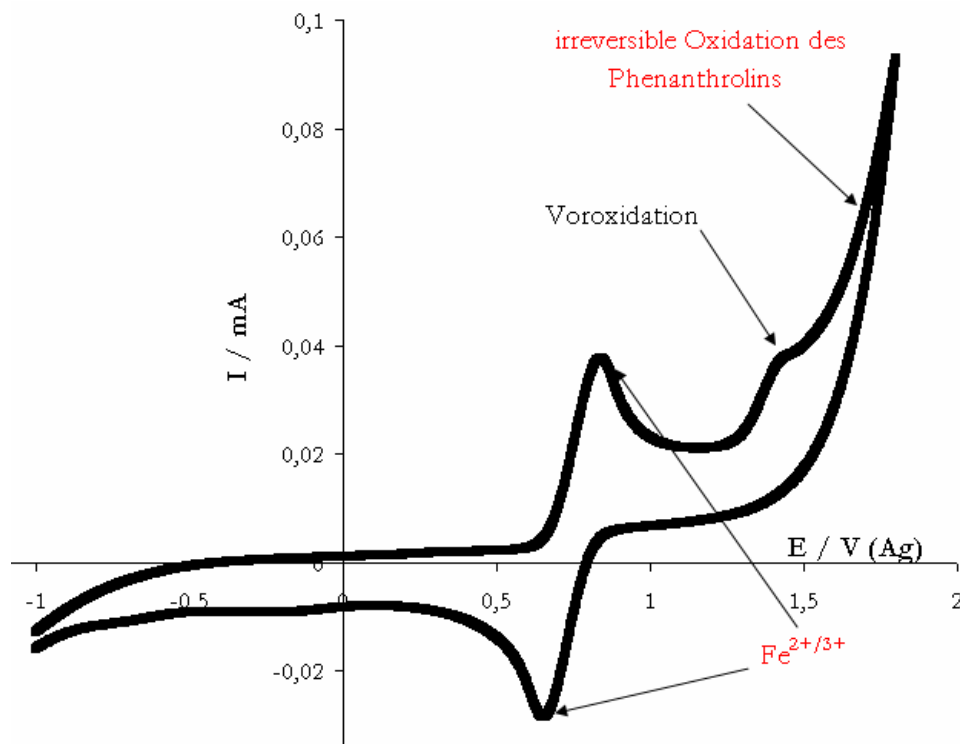


Abbildung 4-5 Zyklovoltammogramm von 3mM $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 9 mM Phenanthrolin in Wasser (mit Argon gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%).

Durchführung der Polymerisierung

Für die Polymerisierung wurde die mit Nanotubes bedeckte Glaskohlenstoffoberfläche der Elektrode auf den Rotator der Arbeitselektrode aufgeschraubt (vgl. Abschnitt 4.2.1) und die Elektrode in die jeweilige Eisen-Stickstoff-Verbindung enthaltende Lösung eingetaucht. Anschließend wurde die entsprechende Pulssequenz durchgeführt. Nach der Messung wurde die Elektrode vom Rotator abgeschraubt, grob abgetupft und zur Entfernung überschüssiger Lösung der Eisenverbindung kurz in Wasser getaucht.

4.1.3 Hochtemperaturschritt (Pyrolyse)

Im letzten Schritt der Katalysatorsynthese wurden die mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs bei hohen Temperaturen im Inertgasstrom behandelt (pyrolysiert). Die

Behandlung erfolgte in einem aufklappbaren Rohrofen des Typs SR-A 70-500/12 der Firma GERO (Abbildung 4-6 bzw. Abbildung 4-7), mit dem Behandlungen bei Temperaturen von bis zu 1100 °C möglich sind. Der Ofen war mit einem Außenrohr und einem Innenrohr ausgestattet. Das Außenrohr war aus Quarzglas gefertigt und besaß den gleichen Durchmesser wie die kreisrunde Öffnung des Ofens. In das Außenrohr war ein weiteres Quarzrohr als Innenrohr eingelegt. Um Wärmeverluste während der Pyrolyse zu vermeiden, wurden beide Ofenenden mit Glaswolle verschlossen.

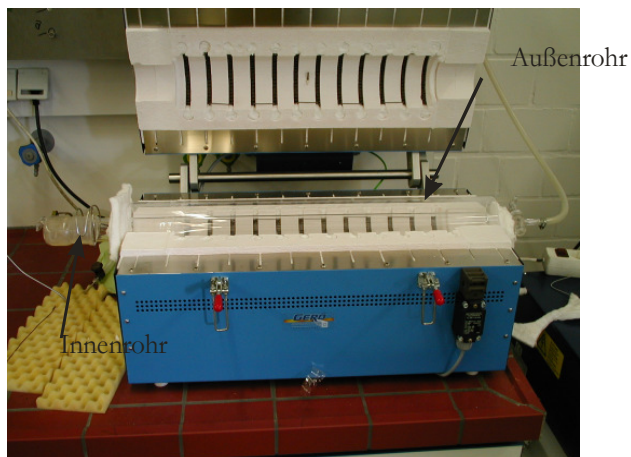


Abbildung 4-6 Bild des aufgeklappten Rohrofens
mit Außen- und Innenrohr.



Abbildung 4-7 Bild des geschlossenen Rohrofens.

Beispiel einer typischen Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom

30 mg der modifizierten MWCNTs wurden in ein Schiffchen aus Quarzglas eingewogen (Abbildung 4-8).

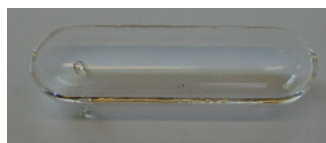


Abbildung 4-8 Für die Hochtemperaturbehandlung verwendetes Glasschiffchen.

Das Schiffchen wurde in das Innenrohr gestellt und mit Hilfe eines Drahtes in die Heizzone des Ofens geschoben. Der Ofen wurde verschlossen und das Innenrohr für 30 min mit 4 L/h Argon gespült, um Luftreste zu entfernen. Danach wurde der Ofen mit einer Heizrate von 9 °C/min auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und diese Temperatur für 1 h gehalten. Nach Ende der Behandlung wurde der Ofen bei weiter eingestelltem Gasstrom auf 300 °C abgekühlt. War die Temperatur unter 300 °C gefallen, so wurde das Gas abgedreht und der Ofendeckel zur

schnelleren Abkühlung geöffnet. Nach weiterem Abkühlen wurde das Innenrohr geöffnet und der Katalysator entnommen.

4.1.4 Untersuchung der Hochtemperaturbehandlung

Der Einfluss der Hochtemperaturbehandlung und insbesondere der Behandlungstemperatur (Pyrolysetemperatur) auf die Eigenschaften der Sauerstoffreduktionskatalysatoren wurde genauer untersucht. Hierzu wurden verschieden vorbehandelte MWCNTs unter Verwendung des Eisenporphyrins FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei verschiedenen Temperaturen im Inertgasstrom behandelt.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden für alle Versuche MWCNTs vom Typ L-MWCNTs-10 von Nanoport/Shenzhen verwendet.

4.1.4.1 Untersuchung der Hochtemperaturbehandlung von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

Für eine Zielbeladung von 1 Gew.-% Eisen wurden 94,4 mg FeTMPP-Cl in 350 ml Aceton gelöst und mechanisch für 15 min gerührt. Es wurden 650 mg L-MWCNTs-10 hinzugefügt und das Gemisch für weitere 30 min gerührt. Die Suspension wurde daraufhin für 15 min im Ultraschallbad behandelt. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde die Flüssigkeitsmenge auf 80 ml eingengt und das verbleibende Aceton unter mechanischem Rühren bei Raumtemperatur im Abzug verdampft. Die modifizierten MWCNTs wurden über Nacht im Abzug getrocknet und im Temperaturbereich von 250 bis 950 °C im Argonstrom behandelt (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5 Bedingungen der Hochtemperaturbehandlung von mit 1 Gew.-% imprägnierten, unmodifizierten MWCNTs (Aufheizrate: 9 °C/min, Haltezeit: 60 min).

T_{pyr} [°C]	Aufheizdauer [min]	Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Massenverlust [%]
250	25	40,0	38,4	4,0
350	36	40,1	38,4	4,2
450	47	39,9	38,0	4,8
550	58	40,1	37,9	5,5
650	69	39,9	37,1	7,0
750	79	40,2	37,3	6,5
850	90	40,6	29,2	27,5
950	101	40,0	28,2	29,5

Für eine Pyrolysetemperatur von 650 °C wurden zusätzlich Aufheizdauer (Standard: 9 °C/min, Variation auf 4,5 °C/min) und Haltezeit (Standard: 60 min, Variation auf 30 bzw. 120 min) variiert (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6 Bedingungen der Hochtemperaturbehandlung von mit 1 Gew.-% imprägnierten, unmodifizierten MWCNTs.

Aufheizdauer [min]	Haltezeit [min]	Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Massenverlust [%]
138	60	39,9	35,9	10,0
69	120	40,1	36,4	9,2
69	30	40,2	38,4	4,4

4.1.4.2 Untersuchung der Hochtemperaturbehandlung von mit C₆N₁₆ vorbehandelten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

5 mg der stickstoffreichen Vorläuferverbindung 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (im Folgenden als C₆N₁₆ bezeichnet) wurden in 75 ml Aceton gelöst. 220 mg MWCNTs wurden hinzugefügt und das Gemisch für 15 min zunächst mechanisch und für eine weitere Homogenisierung 15 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Aceton unter mechanischem Rühren bei Raumtemperatur im Abzug verdunstet. Zur Zersetzung des C₆N₁₆ wurden die modifizierten MWCNTs bei 250 °C im Argonstrom behandelt (Aufheizdauer; 150 min, Haltezeit: 60 min).

200 mg des erhaltenen Produktes wurden anschließend unter Verwendung von 29,5 mg FeTMPP-Cl (100 ml Aceton) mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert (w(Fe): 1 Gew.-%) und bei verschiedenen Temperaturen im Argonstrom behandelt (Tabelle 4-7).

Tabelle 4-7 Bedingungen der Hochtemperaturbehandlung von mit 1 Gew.-% imprägnierten, mit C₆N₁₆ vorbehandelten MWCNTs (Aufheizrate: 9 °C/min, Haltezeit: 60 min).

T_{pyr} [°C]	Aufheizdauer [min]	Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Massenverlust [%]
350	36	25,1	23,8	5,2
650	69	25,0	21,4	14,4
750	79	25,1	21,2	15,5
850	90	25,0	15,9	36,4
950	101	25,2	14,7	41,7

4.1.4.3 Untersuchung der Hochtemperaturbehandlung von bei 850 °C vorbehandelten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

In einer weiteren Messreihe wurden unmodifizierte MWCNTs vor ihrer Imprägnierung mit dem Eisenporphyrin bei 850 °C im Argon-Strom vorbehandelt (Tabelle 4-8).

Tabelle 4-8 Bedingungen der Hochtemperaturbehandlung von unmodifizierten MWCNTs bei 850 °C (Aufheizrate: 9 °C/min, Haltezeit: 60 min).

T_{pyr} [°C]	Aufheizdauer [min]	Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Massenverlust [%]
850	90	500,2	476,8	4,6

Die so vorbehandelten Nanotubes wurden anschließend unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert (w(Fe): 1 Gew.-%). Hierzu wurden 29,5 mg des Eisenporphyrins in 100 ml Aceton gelöst. 200,2 mg der bei 850 °C vorbehandelten MWCNTs wurden hinzugefügt und das Gemisch für 15 min mechanisch gerührt. Nach weiteren 15 min im Ultraschallbad wurde das Aceton unter mechanischem Rühren bei Raumtemperatur verdunstet. Die modifizierten MWCNTs wurden über Nacht im Abzug getrocknet und im Temperaturbereich von 250 bis 950 °C im Argonstrom pyrolysiert (Tabelle 4-9).

Tabelle 4-9 Bedingungen der Hochtemperaturbehandlung von mit 1 Gew.-% imprägnierten, bei 850 °C vorbehandelten MWCNTs (Aufheizrate: 9 °C/min, Haltezeit: 60 min).

T_{pyr} [°C]	Aufheizdauer [min]	Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Massenverlust [%]
250	25	25,1	25,0	0,4
350	36	25,2	25,0	0,8
550	58	24,9	22,5	9,6
650	69	25,0	22,4	10,4
750	79	25,1	22,4	10,8
850	90	25,0	17,2	31,2
950	101	25,0	15,9	36,4

4.2 Messapparatur und Messparameter

4.2.1 Elektrochemischer Messstand

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beruhen auf dem potenziodynamischem Verfahren, d.h. der Elektrode wurde ein Potenzial vorgegeben und der dabei fließende Strom gemessen und aufgezeichnet. Für diese Messungen würden theoretisch zwei Elektroden als Messstand genügen: eine Arbeitselektrode, an der die elektrochemische Reaktion abläuft und eine Bezugselektrode, gegen die das angelegte Potenzial bestimmt wird. Jedoch verändert sich das Potenzial einer Elektrode bei Stromfluss. Somit würde sich auch das Potenzial der Bezugselektrode während der Messung stetig ändern und keinen definierten Referenzpunkt für die Potenzialbestimmung mehr darstellen. Daher wurde eine Gegenelektrode als weitere Elektrode eingeführt und der Messstand zu einer Dreielektrodenanordnung erweitert (Abbildung 4-9). Grundlage dieser Anordnung ist die Trennung zwischen der Vorgabe des Potenzials und der Detektion des Stromes. Der Strom fließt nur zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Dagegen fließt zwischen Arbeits- und Bezugselektrode kein Strom, so dass die Bezugselektrode die gesamte Messung über einen konstanten Referenzpunkt für die Potenzialbestimmung liefert. Potenzialvorgabe und Stromdetektion übernahm ein Potentiostat (Modell: PCI4/300, Gamry Instruments).

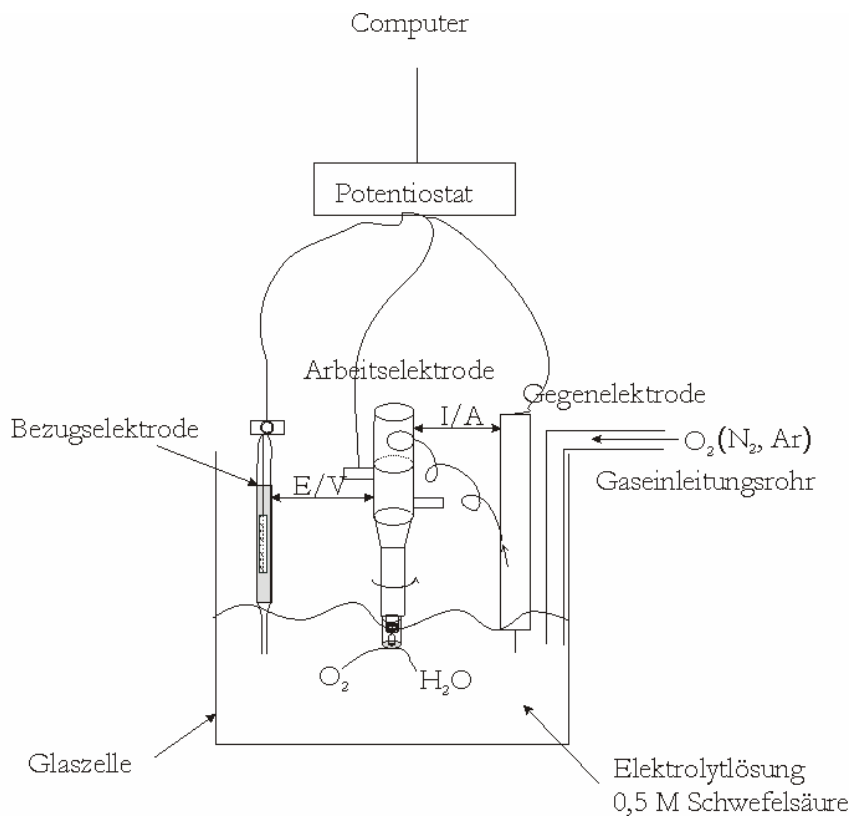


Abbildung 4-9 Schematische Darstellung der in der Arbeit verwendeten Dreielektrodenanordnung.

Neben den drei Elektroden bestand die elektrochemische Messzelle aus einem Glasgefäß für den Elektrolyten, einem Deckel mit fünf Schliffen und zugehörigem Ring als Halterung, sowie einem Gaseinleitungsrohr, mit dem der Elektrolyt wahlweise mit Stickstoff oder Sauerstoff gespült werden konnte. Das Gaseinleitungsrohr war so konstruiert, dass in einer Stellung des Hahnes das Gas durch die Lösung perlt und in einer anderen Stellung über den Elektrolyten geleitet wird. Der komplette Messstand wurde von der Firma Radiometer analytical bezogen (Abbildung 4-10).

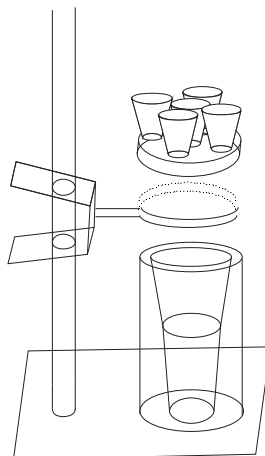


Abbildung 4-10 Für die elektrochemischen Messungen verwendete Glaszelle.

Im Folgenden werden die drei verwendeten Elektroden näher vorgestellt:

a) Arbeitselektrode

Bei der verwendeten Arbeitselektrode handelte es sich um eine rotierende Scheibenelektrode des Typs EDI101 der Firma Radiometer analytical. Die Arbeitselektrode bestand aus einem Rotator (Abbildung 4-11), auf den eine Elektrode aufgeschraubt wurde.

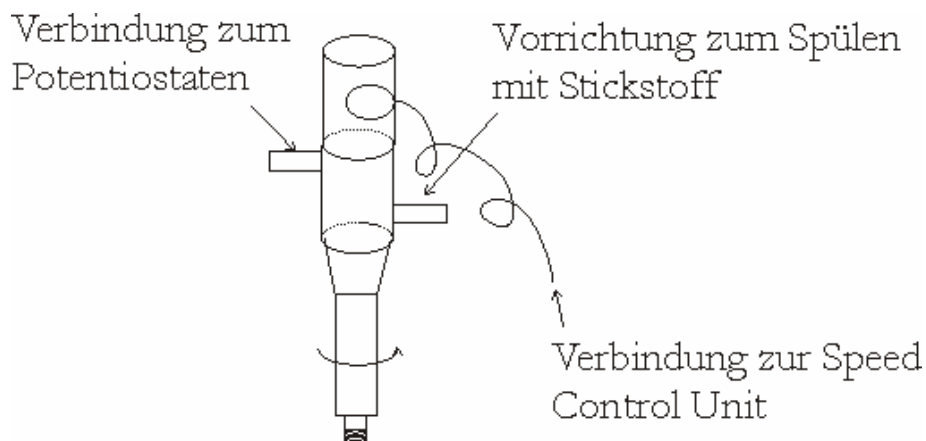


Abbildung 4-11 Rotator der rotierenden Scheibenelektrode.

Um Verschmutzungen im Inneren des Rotators durch den korrosiven Elektrolyten (0,5 M Schwefelsäure) zu verhindern, wurde der Rotator während der Messungen mit Inertgas gespült. Die auf den Rotator aufschraubbare Elektrode bestand aus einem Klöppel aus Glaskohlenstoff der in einen Mantel aus Teflon eingebettet war und der zur Reinigung herausgenommen werden konnte (Abbildung 4-12).

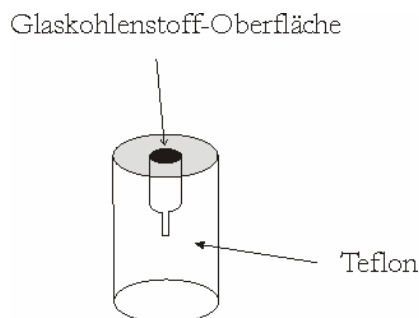


Abbildung 4-12 Bild der verwendeten Glaskohlenstoffelektrode. Auf die Glaskohlenstofffläche (schwarz) wird die Katalysator-Suspension aufgetropft.

Der Katalysator wurde in Form einer Suspension auf die kreisrunde Fläche (Durchmesser: 5 mm, effektive Elektrodenfläche $A = 0,196 \text{ cm}^2$) des Glaskohlenstoffklöppels aufgebracht.

Für die elektrochemischen Untersuchungen der direkt auf der Elektrode hergestellten Katalysatoren nach der elektrochemisch induzierten Polymerisierung war dieser Elektrodenbau unvorteilhaft, da der Glaskohlenstoffklöppel nach der abschließenden Temperaturbehandlung wieder in den Teflonmantel eingesetzt werden musste, was zu einer Schädigung der zuvor aufgebauten Katalysatorschicht führen konnte. Daher wurde eine alternative Elektrode für diese Untersuchungen entworfen. Diese bestand aus einem kleinen Glaskohlenstoffklöppel (Durchmesser: 3 mm, effektive Elektrodenfläche $A = 0,071 \text{ cm}^2$, im Folgenden als GC-Stab bezeichnet) und einem Probenhalter aus Edelstahl. Nach erfolgter Synthese des Katalysators auf dem GC-Stab wurde dieser lose und ohne Kraftaufwand mit Hilfe einer Pinzette in den Probenhalter eingesetzt und mit Madenschrauben fixiert (für die in Abbildung 4-12, Seite 72 dargestellte Elektrode war das Einsetzen des Klöppels in den Teflonmantel mit einem Kraftaufwand verbunden). Durch Lösen der Madenschrauben konnte der GC-Stab problemlos in den Probenhalter ein- und wieder ausgebaut werden ohne die Oberfläche des GC-Stabes zu berühren. Der gesamte Probenhalter und der GC-Stab wurden soweit mit Teflonband umwickelt, dass analog Abbildung 4-12 auf Seite 72, nur noch die kreisrunde Glaskohlenstofffläche des GC-Stabes mit dem Elektrolyten in Kontakt ist (Abbildung 4-13, Seite 73).

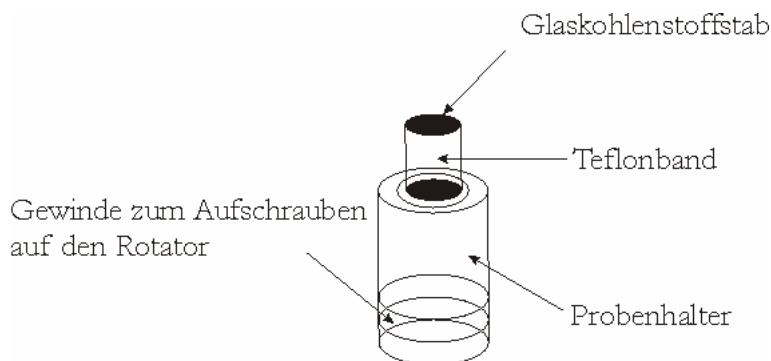


Abbildung 4-13 Elektrode zur Untersuchung der nach der elektrochemisch induzierten Polymerisierung direkt auf dem Glaskohlenstoff-Stab hergestellten Katalysatoren.

Nach jeder Messung wurde die Elektrode gereinigt. Bei nur geringer Verschmutzung wurde die Elektrodenoberfläche mit einem Ethanol und Wasser getränktem Tuch feucht abgewischt. Messungen ohne aufgebrauchte Katalysatorsuspension (Blindmessungen) haben ergeben, dass diese Prozedur in den meisten Fällen zur Reinigung ausreicht. Bei stärkerer Verschmutzung wurde die Glaskohlenstoffoberfläche mit verschiedenen Polierpasten auf Aluminiumoxidbasis (Korngröße 0,1 und 3 μm) auf einem Polierfilz behandelt (beides LECO GmbH) und anschließend mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Für sehr starke Verschmutzungen schließlich, wurde die Kohlenstoffschicht unter Verwendung einer Diamantschleifscheibe (3 μm) an einer Poliermaschine neu geschliffen.

Die Scheibenelektrode kann sowohl im rotierenden als auch im ruhenden Zustand betrieben werden. Bei einer Rotation der Elektrode wird die Umdrehungsgeschwindigkeit von einem externen Gerät, einer „Speed Control Unit“ (Modell: CTV101, Radiometer analytical), kontrolliert. Durch die Rotation wird der Elektrolyt an der Elektrode tangential weggeschleudert. Der daraus resultierende Sog führt zu einem ständigen Nachschub an Elektrolyt aus dem Lösungsinnen zur Mitte der Elektrode. Der Elektrolyt strömt dabei laminar über die Elektrodenoberfläche. (Abbildung 4-14).

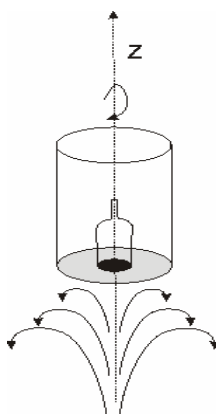


Abbildung 4-14 Hydrodynamische Verhältnisse an einer rotierenden Scheibenelektrode.

b) Bezugsselektrode oder Referenzelektrode

Als Bezugsselektrode wurde eine Normal-Wasserstoff-Elektrode (**R**eference (**N**ormal) **H**ydrogen **E**lectrode, **R(N)HE**, H_2/H^+ , $E^\circ=0\text{ V}$) verwendet. Diese bestand aus einem Glaskörper, in dessen Inneren ein Platinnetz eingespannt war. Vor ihrer Verwendung musste die Elektrode zunächst aktiviert werden, d.h. das H_2/H^+ -Gleichgewicht musste eingestellt werden. Hierzu wurde der Glaskörper der Elektrode unter Verwendung von Vakuum mit 0,5 M Schwefelsäure (der gleichen Elektrolytlösung die auch für die späteren Messungen verwendet wird) soweit mit Säure gefüllt, dass das Platinnetz vollständig in die Säure tauchte (Abbildung 4-15).

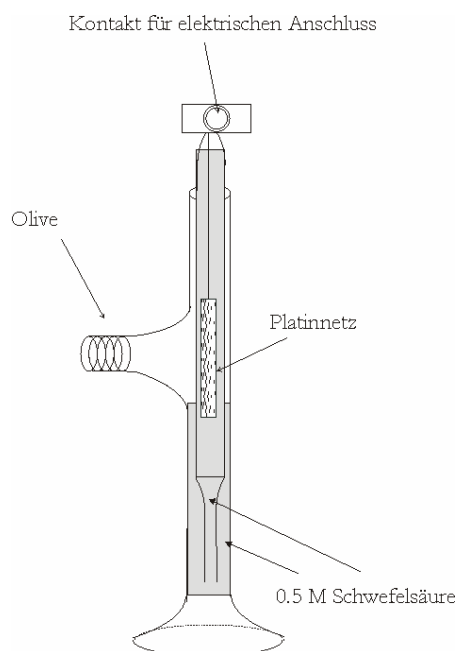


Abbildung 4-15 Bild der verwendeten NHE-Bezugsselektrode.

Danach wurde in der Bezugsselektrode Wasserstoff entwickelt. Hierzu wurde die Elektrode zusammen mit einer Gegenelektrode aus Platindraht in ein ebenfalls mit 0,5 M Schwefelsäure gefülltes Becherglas eingetaucht. Zwischen beiden Elektroden wurde daraufhin mit Hilfe eines Trafos ein Potenzial angelegt und dadurch Wasserstoff in der Bezugsselektrode entwickelt. Um zu testen, ob die Bezugsselektrode einsatzfähig und das H_2/H^+ -Gleichgewicht intakt war, wurde ihr Potenzial vor jeder Messung gegen eine Kalomelektrode (Radiometer analytical) gemessen. Für eine intakte Bezugsselektrode beträgt das in 0,5 M Schwefelsäure gemessene Potenzial 250 mV ($\pm 20\text{ mV}$). Bei größeren Abweichungen hiervon wurde die Elektrode unter Wiederholung der obigen Schritte neu aktiviert.

c) Gegenelektrode

Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht der Firma Radiometer analytical verwendet.

4.2.2 Allgemeine Durchführung der elektrochemischen Messungen

Im Folgenden wird die allgemeine Durchführung der elektrochemischen Messungen am Beispiel eines nach Abschnittes 2.3 präparierten Imprägnierungskatalysators exemplarisch beschrieben.

4.2.2.1 Vorbereitung der Messungen

1) Aufbau der elektrochemischen Messzelle

Die Glaszelle der elektrochemischen Messzelle wurde mit ca. 50 mL Elektrolytlösung (0,5 M Schwefelsäure) gefüllt. Der Deckel wurde aufgesetzt und die Elektroden sowie das Gaseinleitungsrohr in die dazugehörigen Schliffe eingesetzt. Bei der Arbeitselektrode war es wichtig eine Blasenbildung an der Oberfläche der Glaskohlenstoffschicht beim Eintauchen in die Elektrolytlösung zu verhindern, da Blasen die Stromdetektion behindern. Daher wurde die Glaskohlenstoffoberfläche vor dem Eintauchen mit der Elektrolytlösung benetzt.

2) Herstellung der Katalysatorsuspension

Pulverförmige Katalysatoren wurden in Form einer Suspension auf die Elektrode aufgetropft. Für die Herstellung der Katalysatorsuspension wurden 2,5 mg des zu untersuchenden Katalysators in ein 1,5 mL Reaktionsgefäß eingewogen und in einer Lösung aus 200 μ L Wasser und 800 μ L Nafion (0,2 Gew.-% in Ethanol, Sigma-Aldrich) suspendiert. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und für 30 min ins Ultraschallbad gelegt, um eine möglichst homogene Suspension zu erhalten. Von dieser wurden 5 μ L so auf die Elektrode aufgetropft, dass die Oberfläche der Glaskohlenstoffschicht möglichst gleichmäßig und homogen mit der Suspension benetzt war (Abbildung 4-16, Seite 76). Für jeden Katalysator wurden jeweils zwei Elektroden präpariert und auf den Rotator aufgeschraubt.

Experimenteller Teil

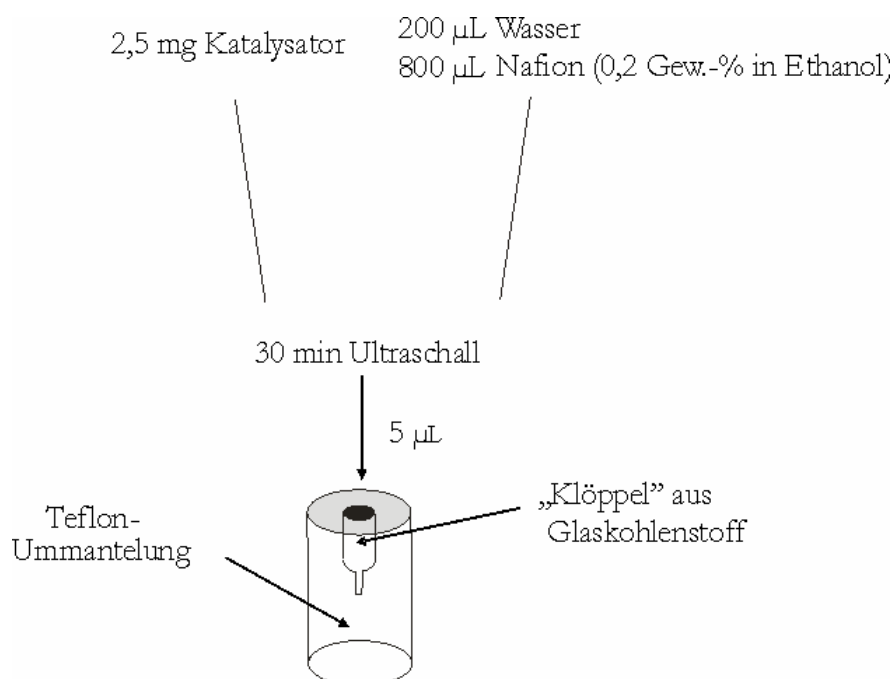


Abbildung 4-16 Elektrodenpräparation eines pulverförmigen Katalysators.

4.2.2.2 Messparameter und Durchführung der elektrochemischen Messungen

Die elektrochemischen Messungen wurden mit den in Tabelle 4-10 aufgeführten Messparametern durchgeführt.

Tabelle 4-10 Messbedingungen der elektrochemischen Messungen.

Zyklovoltammetrische Messungen (CV-Messungen)	
„Einlaufphase“	
Potenzialgrenzen	+0.8 (1,0) bis 0 V (RHE)
Potenzialvorschubgeschwindigkeit	100 mV/s
Datenaufnahmeintervall	2 mV
Zahl der Potenzialdurchläufe	50
Messung	
Potenzialgrenzen	+0.8 (1,0) bis 0 V (RHE)
Potenzialvorschubgeschwindigkeit	100 mV/s
Datenaufnahmeintervall	0,1 mV
Zahl der Potenzialdurchläufe	2

Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE-Messungen)	
Anzahl der Umdrehungsgeschwindigkeiten	5 (400 rpm, 700 rpm, 1000 rpm, 1300 rpm und 1600 rpm)
Für jede Umdrehungsgeschwindigkeit gelten folgende Charakteristika	
Potenzialgrenzen	+0,8 (1,0) bis 0 V (vs. RHE)
Potenzialvorschubgeschwindigkeit	5 mV/s
Datenaufnahmeintervall	5 mV
Zahl der Potenzialdurchläufe	1
<i>Allgemein</i>	
Inertgas	Stickstoff (Argon)

Im Folgenden wird die experimentelle Durchführung der verwendeten elektrochemischen Messmethoden beschrieben. Die jeweiligen Grundlagen der beschriebenen Messmethoden befinden sich im Anhang in Abschnitt 7.1.

1) Zykelvoltammetrische Messungen (CV-Messungen)

Vor jeder Aufnahme eines Zykelvoltammogramms wurde der Elektrolyt für 15 min mit Stickstoff oder Sauerstoff gespült. Im Falle von Stickstoff diente diese Spülung der Entfernung des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffes, während im Falle von Sauerstoff die Spülung mit dem Ziel betrieben wurde, den Elektrolyten mit Sauerstoff zu sättigen. Nach der Spülung wurde die CV-Messung gestartet. Zu Beginn der Messung waren die Gleichgewichte noch nicht vollständig eingestellt, weshalb sich die Zykelvoltammogramme der ersten Potenzialdurchläufe voneinander unterschieden. Daher wurde der eigentlichen Messung eine „Einlaufphase“ des Katalysators vorgeschaltet. Diese erfolgte in den gleichen Potenzialgrenzen wie die spätere Messung, jedoch mit größerem Datenaufnahmeintervall (2 statt später 0,1 mV) und einer höheren Zahl von Potenzialdurchläufen (50 statt später 2) und wurde solange durchgeführt, bis sich ein stabiles und nicht mehr veränderndes Zykelvoltammogramm ergab. Nach der „Einlaufphase“ folgte die eigentliche Messung. Während dieser wurde das entsprechende Gas nicht mehr direkt durch den Elektrolyten geleitet, sondern darüber.

2) Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE-Messungen)

Der CV-Messung schloss sich im Regelfall direkt eine Messung mit der rotierenden Scheibenelektrode im mit Sauerstoff gesättigten Elektrolyten an, so dass eine Aktivierung sowie eine weitere Sauerstoff-Spülung entfallen konnten. Während einer RDE-Messung wurde der Sauerstoff wiederum über den Elektrolyten geleitet. Die Aufnahme der Polarisationskurven erfolgte standardmäßig bei fünf verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Elektrode (400, 700, 1000, 1300 und 1600 rpm).

3) Impedanzmessungen

Für die nach der Imprägnierungsmethode hergestellten Katalysatoren schloss sich nach der Messung mit der rotierenden Scheibenelektrode eine Impedanzmessung an. Hierfür wurde der Elektrolyt zunächst für 5 min mit Sauerstoff gespült. Danach wurde der Sauerstoff durch Drehung des Hahnes des Gaseinleitungsrohres wiederum über den Elektrolyten geleitet. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode wurde manuell auf 1000 rpm eingestellt und die Messung gestartet.

4.2.2.3 Auswertung der Versuche

Grundlage der Auswertung bildeten die jeweils in mit Stickstoff- und Sauerstoff gespültem Elektrolyten aufgenommenen Zykelvoltammogramme, sowie die mit der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommenen Polarisationskurven bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Elektrode. Hieraus konnten unter anderem Rückschlüsse auf die Aktivität und Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion eines Katalysators gezogen werden.

Aktivität

Als Maß für die intrinsische Aktivität eines Katalysators unabhängig von Stofftransporteffekten diente der kinetische Strom i_{kin} . Um ihn zu bestimmen, wurden die aus den Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommenen Polarisationskurven nach der Koutecky-Levich-Methode ausgewertet (vgl. Abschnitt 7.1.2). Allgemein gilt in dieser Arbeit ein Katalysator als umso aktiver für die Sauerstoffreduktion, je höher sein i_{kin} ist.

Selektivität

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, kann Sauerstoff im sauren Medium entweder direkt zu Wasser reduziert werden oder indirekt über die Bildung von Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt. Das Verhältnis zwischen direkter und indirekter Reduktion zu Wasser wird als Selektivität des Katalysators bezüglich der Sauerstoffreduktion bezeichnet. Um eine Aussage über die Selektivität eines Sauerstoffreduktionskatalysators machen zu können, muss die während der Reduktion gebildete Menge an Wasserstoffperoxid bestimmt werden. Die Methode der Wahl hierzu sind Messungen mit der rotierenden Ring-Scheibenelektrode (**R**otating **r**ing **d**isc **e**lectrode, RRDE), in denen das am Ring gebildete Wasserstoffperoxid direkt an der Scheibe nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden kann. Eine lokale Bestimmung des gebildeten Wasserstoffperoxids ist auch mit der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM, **S**canning **e**lectrochemical **m**icroscopy) möglich.³ Beide Methoden standen in dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Jedoch bestand die Möglichkeit, im Laufe der Koutecky-Levich-Auswertung und der dabei bestimmten Größe B_{c_0} , nach Gleichung 4-2 die Zahl der durchschnittlich während der Reduktion übertragenen Elektronen zu bestimmen und damit nach Gleichung 4-3 indirekt den Anteil an gebildetem Wasserstoffperoxid abzuschätzen (vgl. Abschnitt 7.1.2).⁸⁰

$$n = \frac{B \cdot c_0}{0.2 \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6}} \quad 4-2$$

Mit n = Zahl der durchschnittlich während der Reduktion übertragenen Elektronen

B = Levich-Konstante

c_0 = Sauerstoff-Sättigungskonzentration in 0,5 M Schwefelsäure

F = Faraday-Konstante

D = Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in 0,5 M Schwefelsäure

ν = kinematische Viskosität von 0,5 M Schwefelsäure

$$\%H_2O_2 = \frac{100 \cdot (4 - n)}{2} \quad 4-3$$

mit $\% H_2O_2$: während der Sauerstoffreduktion gebildete Menge an Wasserstoffperoxid

Für $n = 2$, wird Sauerstoff ausschließlich über den indirekten Reduktionsweg und der Bildung von Wasserstoffperoxid reduziert, d.h. $H_2O_2 = 100 \%$. Umgekehrt führt der Austausch von vier Elektronen ($n = 4$) direkt zur Bildung von Wasser, weshalb kein Wasserstoffperoxid gebildet wird, d.h. $H_2O_2 = 0 \%$. Im Allgemeinen ist man erstrebt Katalysatoren zu entwickeln, für die die Menge an gebildetem Wasserstoffperoxid möglichst gering ist (und n annähernd 4 beträgt). Für

diese Arbeit gilt daher folgende Vereinbarung: Der Begriff Selektivität bezieht sich im folgenden immer auf die direkte Sauerstoffreduktion zu Wasser, d.h. je höher die Selektivität eines untersuchten Katalysators ist (und je näher n an 4 ist), desto geringer ist die Menge an gebildetem Wasserstoffperoxid. Werden mehrere Katalysatoren hinsichtlich ihrer Selektivität miteinander verglichen, so weist derjenige mit der geringsten Menge an gebildetem Wasserstoffperoxid (und dem höchsten Wert für n) die höchste Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion auf.

4.2.3 Charakterisierung der Katalysatoren

Die hergestellten Katalysatoren wurden mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden charakterisiert.

4.2.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Bestimmung von mittleren Eisenpartikelgrößen erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unter Verwendung eines hochauflösenden Elektronenmikroskops der Firma JEOL (Typ: JEM-3010) mit einer Beschleunigungsspannung von 300 keV (LaB₆-Kathode). Für die Untersuchung wurden die pulverförmigen Katalysatoren in Methanol dispergiert und 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die Suspension wurde anschließend tropfenweise auf ein 3,2 mm Kupfernetz, welches mit einem Kohlenstofffilm beschichtet war (Plano GmbH, Wetzlar), getropft und in den Probenhalter eingebaut. Die resultierenden TEM-Messungen wurden digital mittels der Software Digital Micrograph verarbeitet.

4.2.3.2 Thermogravimetrie (TG)

Um Informationen über die während des Pyrolyseprozesses ablaufenden Vorgänge und die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte zu erhalten, wurden Thermogravimetrie-Messungen durchgeführt. Diese erfolgten unter Leitung von *Herrn Dipl.-Ing. C. Contin* an der Technischen Universität Darmstadt an einem TG-Versuchsstand der Firma Netzsch (Typ STA 449 C Jupiter[®]) mit gekoppeltem Massenspektrometer. Dieser Versuchsaufbau ermöglichte eine simultane TG-Messung des pulverförmigen Katalysators während des Pyrolyseprozesses und die in situ-Analyse der Gasphasenzusammensetzung über ein Online-Massenspektrometer. Für die untersuchten Katalysatoren wurden nur die Ionenströme für die Massen von Wasser (H₂O, $m/z = 18$), Kohlenstoffmonoxid (CO, $m/z = 28$) und Kohlenstoffdioxid (CO₂, $m/z = 44$) detektiert. Alle anderen Massen ergaben zu geringe Ionenströme und wurden daher vernachlässigt.

4.2.3.3 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Bestimmung der Bindungsanteile (im Wesentlichen O 1s und N 1s) und der oberflächennahen Elementzusammensetzung der mit Eisen-Stickstoff-Zentren imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs wurde die Photoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. Die Messungen wurden an der Ruhr-Universität in Bochum von *Frau Dr. S. Kundu* in einem Ultrahochvakuum-Messtand mit monochromatischer Al-K _{α} -Strahlung ($E_{\text{Al-K}\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in ¹⁴³.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verifizierung der Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

Es wurde untersucht, ob durch die Modifizierung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) mit Eisen-Stickstoff-Zentren und anschließender Hochtemperaturbehandlung (=Pyrolyse) aktive Katalysatoren für die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff hergestellt werden können. Dazu wurden kommerzielle MWCNTs der Firma Sigma-Aldrich (im Folgenden als MWCNTs bezeichnet) mit einem Eisen-Stickstoff-Zentren enthaltenden Eisenporphyrin (Eisentetramethoxyphenylporphyrin, FeTMPP-Cl, w(Fe)=1 Gew.-%) modifiziert und bei 550 und 850 °C im Inertgasstrom behandelt (pyrolysiert) (Abbildung 5-1).

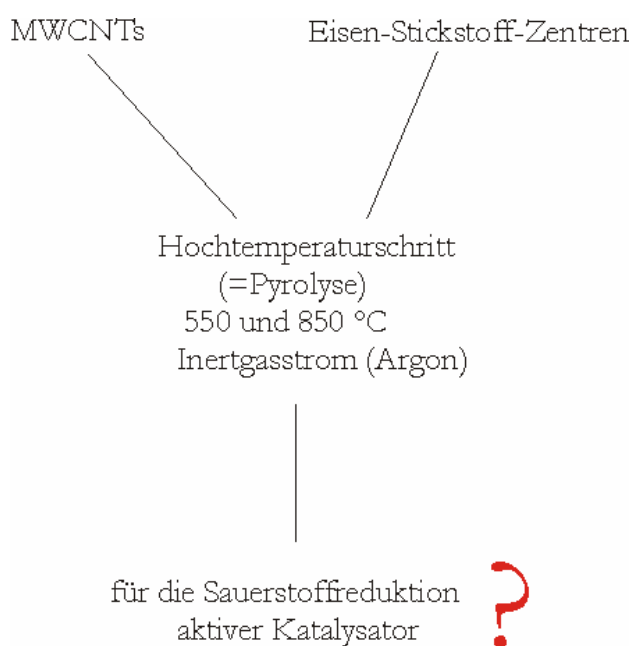


Abbildung 5-1 Synthese aktiver Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion durch Modifizierung von MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren und anschließender Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom.

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren erfolgte in dieser Arbeit mit Zyklovoltammetrie (CV) und der rotierenden Scheibenelektrode (RDE).

5.1.1 Zykovoltammetrie

5.1.1.1 Mit Stickstoff gespülter Elektrolyt (H_2SO_4)

In sauerstofffreiem Elektrolyten enthält der detektierte Strom des Zykovoltammogramms nur kapazitive und adsorptive Anteile, d.h. das elektrochemische Verhalten des Katalysators ohne jegliche Sauerstoffreduktionsaktivität (Hintergrundmessung). Abbildung 5-2 zeigt die in mit Stickstoff gespülten Elektrolyten aufgenommenen Zykovoltammogramme für unmodifizierte und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierte ($w(\text{Fe}): 1 \text{ Gew.}\%$) und bei 550 und 850 °C behandelte MWCNTs. Unmodifizierte Nanotubes zeigen bei positivem Potenzialdurchlauf einen breiten Peak bei ca. 0,65 V (NHE), der wahrscheinlich auf Sauerstoffgruppen zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 5.2.3.2). Dagegen sind die Zykovoltammogramme der imprägnierten und temperaturbehandelten Nanotubes weitestgehend strukturlos, d.h. es sind keine Oxidations- oder Reduktions-Peaks vorhanden. Die jeweiligen Katalysatoren verhalten sich daher weitestgehend inert, also redoxinaktiv und der gemessene Strom ist hauptsächlich auf Aufladeprozesse der Doppelschicht zurückzuführen.

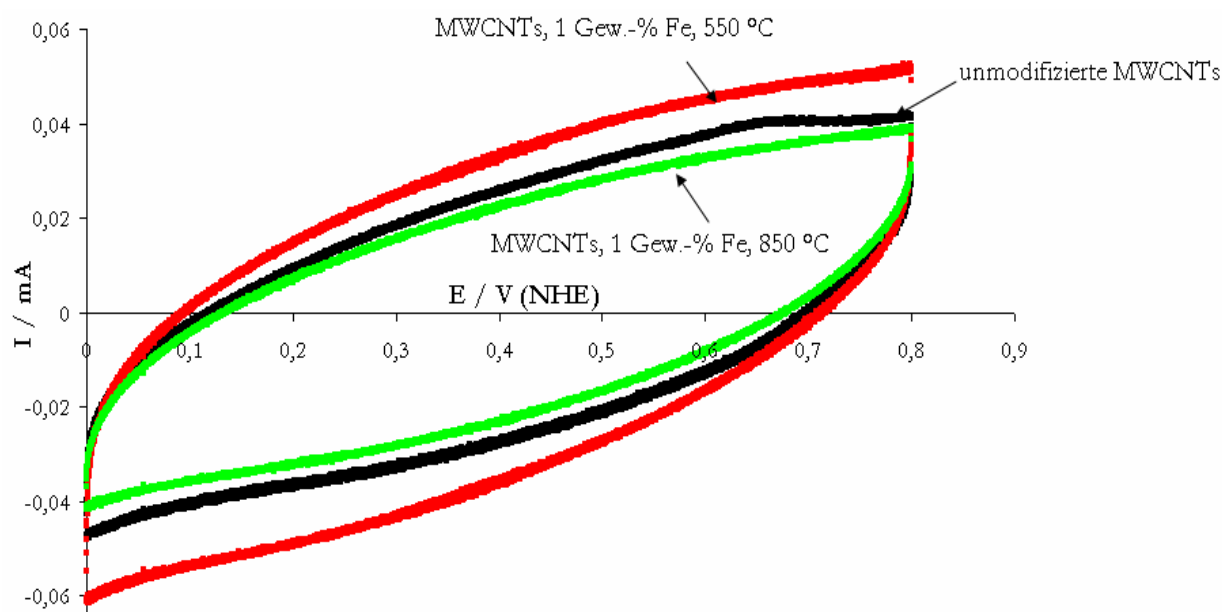


Abbildung 5-2 Zykovoltammogramme von unmodifizierten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 und 850 °C pyrolysierten MWCNTs (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, 1 Gew.-% Fe).

Die von einem Zykovoltammogramm eingeschlossene Fläche - der kapazitive Strom - ist proportional zur elektrochemisch zugänglichen und aktiven Oberfläche (ähnlich der BET-Oberfläche bei heterogenen Katalysatoren) des jeweiligen Katalysators. Je höher der kapazitive

Strom eines Katalysators ist, umso höher ist auch seine elektrochemisch aktive Oberfläche. Werden daher die in mit Stickstoff gespültem Elektrolyten aufgenommenen Zyklovoltammogramme für verschiedene Katalysatoren übereinander gelegt, so lassen sich die jeweiligen Katalysatoren hinsichtlich ihrer elektrochemisch zugänglichen Oberfläche miteinander vergleichen. Abbildung 5-2 auf Seite 83 zeigt, dass sich die aktive Oberfläche der MWCNTs nach der Imprägnierung mit den Eisen-Stickstoff-Zentren und der Temperaturbehandlung bei 550 °C im Vergleich zu den unmodifizierten Nanotubes erhöht hat. Dagegen nimmt sie für die bei höherer Temperatur behandelten Katalysatoren wieder ab (vgl. auch Abschnitt 5.4.1). Die im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs höhere Oberfläche der imprägnierten und temperaturbehandelten MWCNTs ist ein Hinweis darauf, dass die Imprägnierung der Nanotubes mit FeTMPP-Cl und die Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren erfolgreich war. Dies wird durch XPS-Messungen der Katalysatoren bestätigt. So erhöht sich für die imprägnierten und bei 550 °C pyrolysierten MWCNTs im Vergleich zu den unbehandelten Proben sowohl der Eisen- (von 0,13 auf 0,32 Gew.-%) als auch der Stickstoffgehalt (von 0,53 auf 1,32 Gew.%) (Tabelle 5-1).

Das bereits in den unmodifizierten MWCNTs vorhandene Eisen kann auf Katalysatorrückstände aus dem Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Der Vergleich der Aktivitäten zeigt, dass die Sauerstoffreduktionsaktivität der unmodifizierten im Vergleich zu den mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs zu vernachlässigen ist, so dass davon auszugehen ist, dass das bereits vorhandene Eisen keinen Einfluss auf die Aktivität hat (vgl. Abbildung 5-4, Seite 86).

Tabelle 5-1 Eisen- und Stickstoffgehalte an der Oberfläche von unmodifizierten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 °C behandelten MWCNTs (XPS-Messungen).

	Fe 2p [Gew.-%]	N 1s [Gew.-%]
unmodifizierte MWCNTs	0,13	0,25
MWCNTs, 1 Gew.-% Fe, 550 °C	0,53	1,32

5.1.1.2 Mit Sauerstoff gespülter Elektrolyt (H₂SO₄)

Zusätzlich zu den kapazitiven und adsorptiven Ströme enthält das in Sauerstoff gesättigtem Elektrolyten aufgenommene Zyklovoltammogramm zusätzlich den Faradayschen Strom, d.h. den Strom aufgrund der Sauerstoffreduktion. Werden die in mit Stickstoff und Sauerstoff gesättigtem Elektrolyten aufgenommenen Zyklovoltammogrammen übereinander gelegt, so unterschieden

sich beide Zyklovoltammogramme nur um den Anteil des Faradayschen Strom. In Abbildung 5-3 sind die entsprechenden Zyklovoltammogramme für die mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei 550 °C behandelten MWCNTs dargestellt. Durch die Anwesenheit des Sauerstoffs verändert sich der Verlauf des Zyklovoltammogramms im Vergleich zum sauerstofffreien Verlauf deutlich. Unterhalb von 0,5 V (NHE) beginnt der Reduktionsstrom im mit Sauerstoff gesättigtem Elektrolyten aufgenommenem Zyklovoltammogramm deutlich anzusteigen. Da ein analoger Anstieg in sauerstofffreiem Elektrolyten ausbleibt, kann der Anstieg eindeutig auf die Sauerstoffreduktion zurückgeführt werden, d.h. der Katalysator ist für die Sauerstoffreduktion aktiv. Das Potenzial bei dem sich beide Zyklovoltammogramme deutlich voneinander zu unterscheiden beginnen und bei dem der Reduktionsstrom beginnt anzusteigen, wird im Folgenden als Onset-Potenzial bezeichnet.

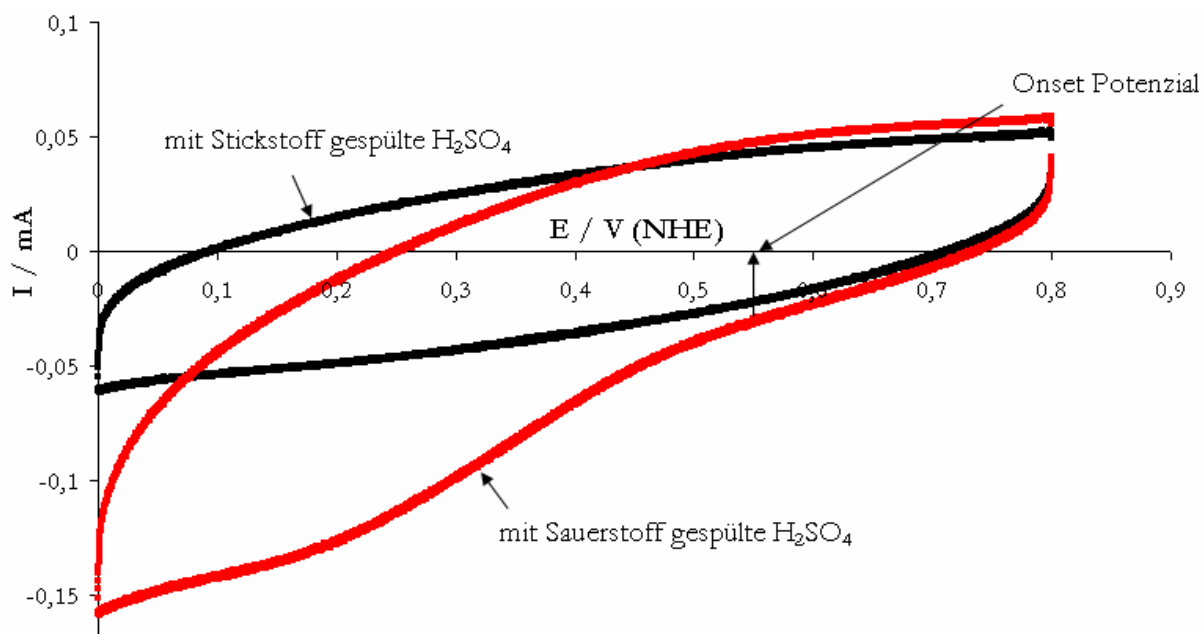


Abbildung 5-3 Zyklovoltammogramme von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 °C pyrolysierten MWCNTs (mit Stickstoff und Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, 1 Gew.-% Fe).

Wie aus Abbildung 5-3, Seite 85 zu erkennen, verläuft der Anstieg des Reduktionsstromes im Bereich von 0,5 bis 0,2 V (NHE) annähernd linear. In diesem breiten Potenzialbereich wird die Sauerstoffreduktion sowohl von der Kinetik als auch von der Diffusion kontrolliert. Bei weiterer Erniedrigung des Potenzials wird die Reaktion so schnell, dass nicht mehr genügend Sauerstoff durch die Nernstsche Diffusionsschicht zur Elektrode nachgeliefert wird. Die Änderung des Reduktionsstromes mit abnehmendem Potenzial ist daher nur noch gering.

In dieser Arbeit diente die Zyklovoltammetrie vornehmlich zur Beurteilung der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche von Katalysatoren. Zur Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren wurden Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt.

5.1.2 Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode

5.1.2.1 Vergleich an Hand der aufgenommenen Polarisationskurven

Im Unterschied zur Zyklovoltammetrie wird die Elektrode in Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) während der Aufnahme der Strom-Spannungskurven mit verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten rotiert. Das Ergebnis von RDE-Messungen sind Polarisationskurven, bei denen für jede Umdrehungsgeschwindigkeit die Stromdichte, d.h. der flächenbezogene Strom, gegen das vorgegebene Potenzial aufgetragen wird. Die dabei jeweils aufgenommenen Polarisationskurven wurden in dieser Arbeit als erste Übersicht verwendet, um verschiedene Katalysatoren hinsichtlich ihrer Sauerstoffreduktionsaktivität miteinander zu vergleichen. Hierzu wurden die bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit (1600 rpm) jeweils aufgenommenen Polarisationskurven verschiedener Katalysatoren übereinander gelegt (Abbildung 5-4) und an Hand folgender Aktivitätskriterien miteinander verglichen:

- 1) Onset-Potenziale
- 2) Stromwert bei einem konstanten Potenzial

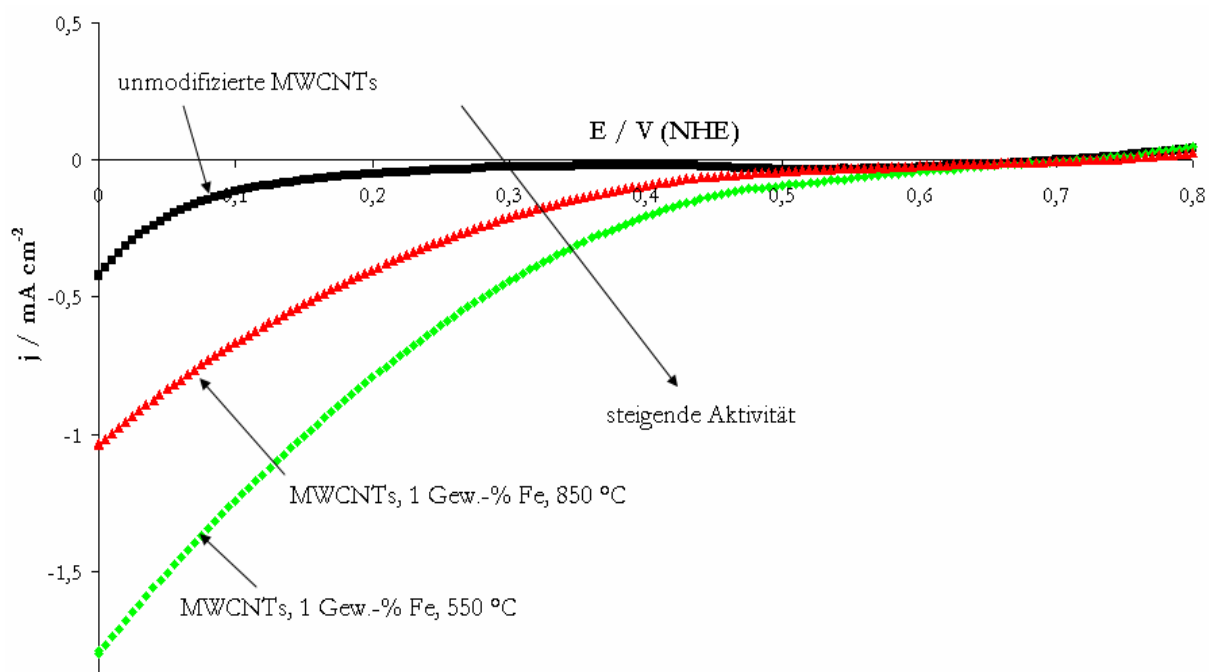


Abbildung 5-4 Aus RDE-Messungen erhaltene Polarisationskurven von unmodifizierten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 und 850 °C pyrolysierten MWCNTs (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h, U(Elektrode): 1600 rpm).

1) Vergleich der jeweiligen Onset-Potenziale

Aus thermodynamischen Daten berechnet sich das theoretische Potenzial für die Sauerstoffreduktion zu $E^{\circ} = 1,23 \text{ V (NHE)}$. Bei Stromfluss verschiebt sich dieses Potenzial zu geringeren Werten. Grund hierfür ist die sogenannte Überspannung η (vgl. Abschnitt 2.1.3). Das Onset-Potenzial für die Sauerstoffreduktion verringert sich dadurch zu $E^{\circ} - \eta$. Je geringer die Überspannung für einen gemessenen Katalysator ist, desto höher ist seine Aktivität, oder anders formuliert: Je höher das Onset-Potenzial für einen Katalysator, desto aktiver ist der untersuchte Katalysator. Als Onset-Potenzial einer Polarisationskurve wird im Folgenden das Potenzial bezeichnet, bei dem der Reduktionsstrom aufgrund der Sauerstoffreduktion anzusteigen beginnt. An Hand von Polarisationskurven ist das Onset-Potenzial schwer zu quantifizieren. Werden jedoch die bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit aufgenommenen Polarisationskurven verschiedener Katalysatoren übereinander gelegt, so lassen sich Unterschiede im Beginn der Sauerstoffreduktion feststellen und die Katalysatoren daher qualitativ bezüglich ihres Onset-Potenzials miteinander vergleichen. Für die in Abbildung dargestellten Katalysatoren beginnt die Polarisationskurve für die mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei 550 °C behandelten MWCNTs beim höchsten Potenzial anzusteigen. Im Vergleich mit den anderen Katalysatoren weist dieser Katalysator daher das höchste Onset-Potential und die höchste Aktivität auf. Ein niedrigeres Onset-Potenzial weist die Polarisationskurve für die mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei 850 °C behandelten Proben auf. Das Onset-Potenzial für die unmodifizierten MWCNTs schließlich liegt im Vergleich aller Polarisationskurven am niedrigsten. Die entsprechende Polarisationskurve beginnt erst bei einem Potenzial von ca. 0,1 V (NHE) erkennbar anzusteigen, so dass dieser Katalysatoren im Vergleich zu den beiden anderen die niedrigste Aktivität aufweist. Die Sauerstoffreduktionsaktivität steigt daher in der Reihenfolge (unmodifizierte MWCNTs) < MWCNTs/Fe-N/850 °C < MWCNTs/Fe-N/550 °C an.

2) Stromwert bei einem konstanten Potenzial

Allgemein liefern aktivere Katalysatoren bei gleichem Potenzial höhere Reduktionsströme, da sie mehr Sauerstoff reduzieren. Dieses Kriterium gilt exakt, wenn rein kinetische Ströme miteinander verglichen werden (vgl. Abschnitt 5.1.2.2). Die Anwendung dieses Kriteriums auf die jeweils aufgenommenen Polarisationskurven bestätigt die bei a) aufgestellte Aktivitätsreihenfolge, da der Reduktionsstrom bei einem konstanten Potenzial von z.B. 0,2 V (NHE) in der gleichen Reihenfolge ansteigt (vgl. Pfeil in Abbildung 5-4 auf Seite 86).

5.1.2.2 Vergleich an Hand der kinetischen Ströme

Die Aktivitätsbestimmung direkt aus den Polarisationskurven ist sehr ungenau, da die jeweiligen Ströme neben einem kinetischen Anteil auch einen Diffusionsanteil enthalten (vgl. Anhang 7.1.2). Es ist jedoch möglich den Diffusionsanteil herauszurechnen und die intrinsische Aktivität eines Katalysators in Form des rein kinetischen Stromes i_{kin} (bzw. auf die Elektrodenfläche bezogen j_{kin}) zu bestimmen. Der kinetische Strom ist nicht direkt messbar. Zu seiner Bestimmung wurden die bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Elektrode jeweils aufgenommenen Polarisationskurven nach der Koutecky-Levich-Methode ausgewertet (vgl. Abschnitt 7.1.2). Das Ergebnis sind potenzialabhängige, kinetische Ströme. Üblicherweise wird der Logarithmus des jeweils bestimmten kinetischen Stromes gegen das vorgegebene Potenzial aufgetragen (**Auftragung nach Tafel**). Die Tafel-Auftragung ist eine stoffspezifische, charakteristische Kennlinie für den untersuchten Elektrokatalysator und kann daher dazu verwendet werden, verschiedene Katalysatoren miteinander zu vergleichen. Die Tafel-Auftragungen der unmodifizierten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs sind in Abbildung 5-5 aufgetragen.

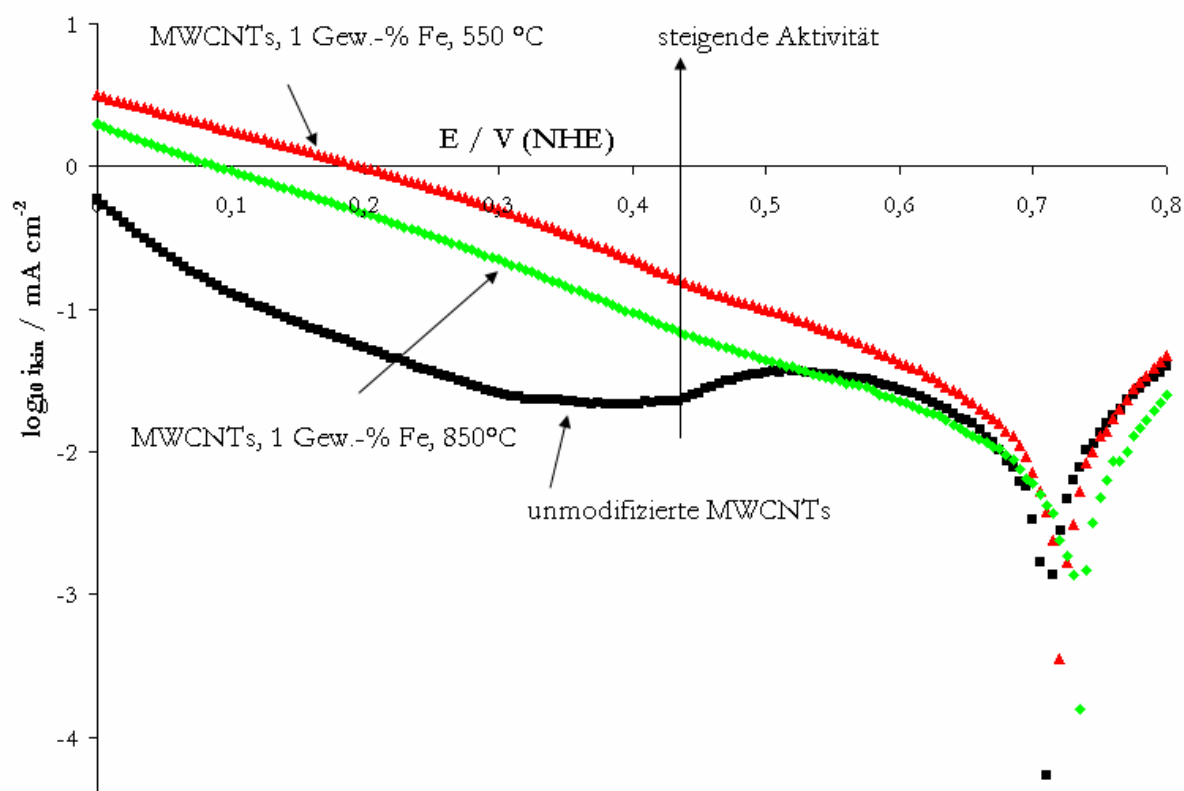


Abbildung 5-5 Tafel-Auftragung von unmodifizierten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 und 850 °C pyrolysierten MWCNTs (w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h).

Zur Beurteilung der Sauerstoffreduktionsaktivität verschiedener Katalysatoren wird der kinetische Strom bei einem Potenzial betrachtet. Je höher der kinetische Strom ist, desto aktiver ist der betrachtete Katalysator. Daraus folgt, dass die mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei 550 °C behandelten MWCNTs aktiver bezüglich der Sauerstoffreduktion sind als die bei 850 °C behandelten MWCNTs. Im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs weisen die mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs eine deutlich höhere Sauerstoffreduktionsaktivität auf. Der für die Auswertung interessante Teil der Tafel-Aufladung ist der Potenzial-Bereich, in dem die Sauerstoffreduktion überwiegend kinetisch kontrolliert abläuft, d.h. im vorliegenden Fall im Bereich zwischen 0,5 und 0,4 V (NHE) (vgl. Abbildung 5-3 auf Seite 85). Die Steigung der Tafel-Aufladung in diesem Bereich wird als Tafel-Steigung bezeichnet. Statt den kinetischen Strom der Katalysatoren im gesamten Potenzialbereich miteinander zu vergleichen, ist es auch möglich den Strom nur bei einem bestimmten Potenzialwert im weitestgehend kinetisch kontrollierten Bereich der Reaktion zu vergleichen. In der vorliegenden Arbeit wurde aus Übersichtlichkeitsgründen meist nur die letzte Darstellung verwendet, um verschiedene Katalysatoren hinsichtlich ihrer kinetischen Ströme und ihrer Sauerstoffreduktionsaktivität miteinander zu vergleichen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

Durch die Imprägnierung von MWCNTs mit FeTMPP-Cl und der anschließenden Hochtemperaturbehandlung lassen sich aktive Sauerstoffreduktionskatalysatoren herstellen. Das Konzept der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten Ruße konnte daher erfolgreich auf MWCNTs übertragen werden (Abbildung 5-6).

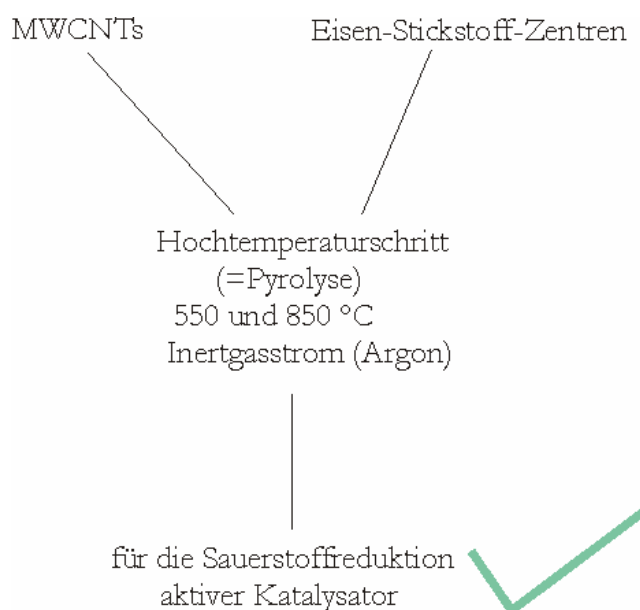


Abbildung 5-6 Synthese aktiver Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion durch Modifizierung von MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren und anschließender Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom.

Im Vergleich der beiden Pyrolysetemperaturen erweisen sich die bei 550 °C pyrolysierten Katalysatoren gegenüber den bei 850 °C pyrolysierten als aktiver. Analog den Untersuchungen von *Compton et al.* sind auch unmodifizierte MWCNTs in der Lage Sauerstoff zu reduzieren (möglicherweise auch als Folge von herstellungsbedingten Verunreinigungen, wie z.B. Katalysatorpartikel).¹²⁶⁻¹²⁹ Die Reaktivität im Vergleich zu den mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs ist jedoch deutlich geringer.

Im Folgenden wurden beide Kohlenstoffmaterialien (MWCNTs und Ruß) hinsichtlich ihrer Aktivität miteinander verglichen. Hierzu wurden sowohl MWCNTs als auch ein kommerzieller Ruß (Carbon-Black-Farbruß, XC72-R, Worlée-Chemie) unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei 550 °C und 850 °C im Inertgasstrom behandelt. Als kommerzieller Ruß wurde der für die Synthese von Sauerstoffreduktionskatalysatoren standardmäßig eingesetzte Farbruß Vulcan XC72-R verwendet. Wie die Tafel-Auftragung in Abbildung 5-7 zeigt, führt die Imprägnierung der MWCNTs mit FeTMPP-Cl für beide Pyrolysetemperaturen im Vergleich zu den analogen Ruß-basierten Katalysatoren zu höheren kinetischen Strömen und damit zu einer höheren Aktivität.

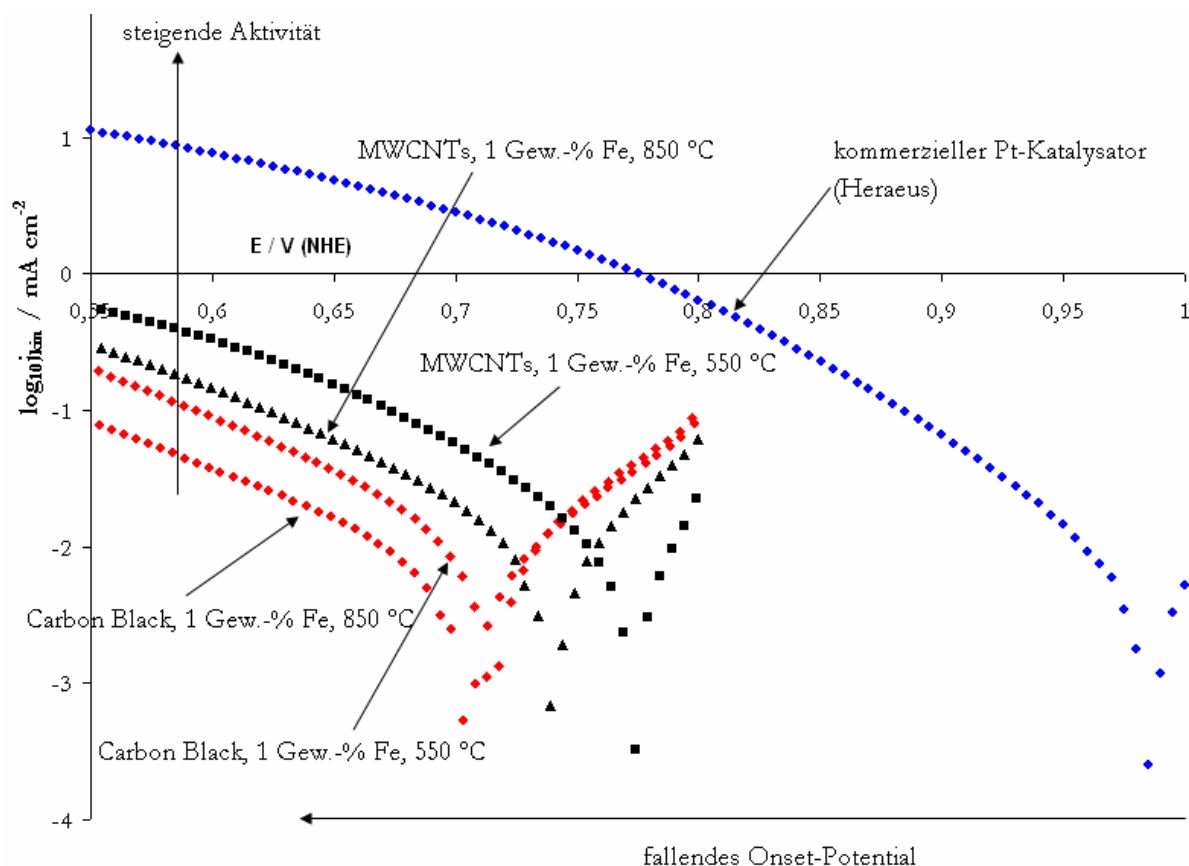


Abbildung 5-7 Tafel-Darstellung von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 und 850 °C pyrolysierten Kohlenstoffmaterialien auf Basis von MWCNTs und Ruß und einem kommerziellen Platin-Katalysator ($T = 550$ und 850 °C, Ar, 1 h).

Die Ergebnisse zeigen, dass MWCNTs ein geeignetes Trägermaterial für die Herstellung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren sind und die damit präparierten Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen als die analogen Katalysatoren auf Basis von Ruß. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Standardkatalysatoren auf Basis von Platin deutlich aktiver sind als Katalysatoren auf Basis von Eisen-Stickstoff modifizierten MWCNTs bzw. Rußen.

5.2 Präparationseinflüsse auf die katalytische Aktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

Es wurde evaluiert, wie Syntheseparameter die Sauerstoffreduktionsaktivität- und Selektivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs beeinflussen. Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss der eingesetzten Eisen-Stickstoff-Verbindung (Kapitel 5.2.1), dem Einfluss des Massengehaltes der eingesetzten Eisen-Stickstoff-Verbindung (Kapitel 5.2.2), den Eigenschaften der eingesetzten MWCNTs (Kapitel 5.2.3), dem Stickstoffgehalt (Kapitel 5.2.4), dem Pyrolyseprozess (Kapitel 5.2.5) sowie der verwendeten Methode, um MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren zu modifizieren (Kapitel 5.2.6).

5.2.1 Einfluss der verwendeten Eisen-Stickstoff-Verbindung

Es wurde der Einfluss der verwendeten Eisen-Stickstoff-Verbindung auf die Sauerstoffreduktionsaktivität untersucht. Hierzu wurden MWCNTs unter Verwendung von Eisentetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPP-Cl) und Eisenphenanthrolin ($\text{Fe}(\text{phen})_3$) mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%) und bei 850 °C im Argonstrom behandelt. FeTMPP-Cl ist ein Eisenporphyrin-Komplex. Durch die von vornherein vorhandene Eisen-Stickstoff-Struktur diente das Porphyrin in dieser Arbeit sowohl als Eisen- als auch als Stickstoff-Quelle. Auch das eingesetzte $\text{Fe}(\text{phen})_3$ diente auf Grund seiner Struktur sowohl als Eisen- als auch Stickstoff-Quelle. Um die Bedeutung der eingebrachten Eisen-Stickstoff-Zentren auf die Sauerstoffreduktionsaktivität zu untersuchen, wurden die MWCNTs zudem mit dem Stickstofffreien Eisensalz Eisenacetat modifiziert ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, $T = 850$ °C). Die erhaltenen Ergebnisse sind an Hand der aufgenommenen Polarisationskurven in Abbildung 5-8, Seite 92 gezeigt. Es fällt auf, dass sich in Abhängigkeit der verwendeten Eisen-Stickstoff-Verbindung trotz gleicher Massengehalte an Eisen und gleicher Pyrolysetemperatur deutliche Aktivitätsunterschiede ergeben. Die höchste Reduktionsaktivität ergibt sich für eine Imprägnierung der MWCNTs mit FeTMPP-Cl. Das Onset-Potenzial für diesen Katalysator liegt bei ca. 0,65 V (NHE) und damit

deutlich höher als für die unmodifizierten MWCNTs, welche ein Onset-Potenzial von ca. 0,2 V (NHE) aufweisen. Auch die Imprägnierung mit $\text{Fe}(\text{phen})_3$ führt im Vergleich mit den unbehandelten MWCNTs zu einer Aktivitätssteigerung. Das Onset-Potenzial (ca. 0,4 V (NHE)) und damit die Aktivität sind jedoch deutlich geringer als für die Katalysatoren auf Basis von FeTMPP-Cl . Die Imprägnierung mit Eisenacetat schließlich führt im Vergleich zu den unbehandelten Nanotubes zu keiner Aktivitätssteigerung – beide Polarisationskurven haben einen annähernd identischen Verlauf. Daran änderte auch eine Erhöhung des Eisengehaltes auf 2 Gew.-% nichts.

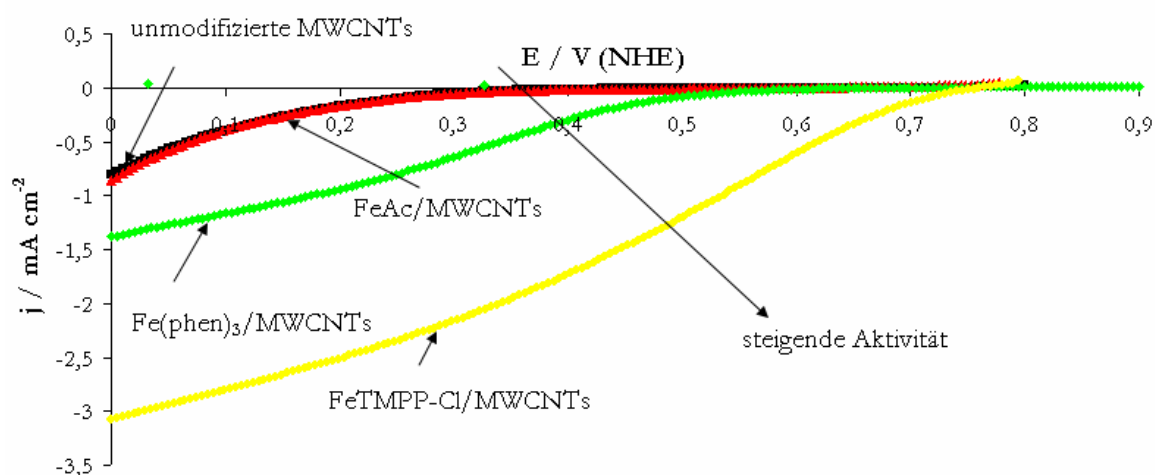


Abbildung 5-8 Einfluss der eingesetzten Eisen-Stickstoff-Verbindung auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, 1 Gew.-% Fe, T_{pyr} : 850 °C, Ar, 1 h, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm)

Im Falle der Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat kann die geringe Aktivität auf Grundlage des allgemeinen Schemas zur Herstellung aktiver Sauerstoffreduktionskatalysatoren mit dem Fehlen jeglichen Stickstoffs begründet werden. Einzige mögliche Stickstoff-Quelle während des Präparationsprozesses wären stickstoffhaltige Verunreinigungen in den Nanotubes selbst. Da die mit Eisenacetat imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs jedoch die gleiche Aktivität wie Nanotubes ohne Eisen-Imprägnierung aufweisen, scheinen diese Verunreinigungen, sollten sie vorhanden sein, keinen Einfluss auf die Aktivität zu haben. Um aktive Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat herzustellen, muss daher eine zusätzliche Stickstoffquelle in den Herstellungsprozess eingebracht werden (vgl. hierzu Versuche und Ergebnisse in Abschnitt 5.2.4.2).

Ebenso einfach kann die hohe Aktivität der mit Eisenporphyrin präparierten Katalysatoren verstanden werden. Das eingesetzte Porphyrin enthält aufgrund seiner Grundstruktur sowohl Eisen- als auch Stickstoff. Somit sind alle Bestandteile zur Synthese eines aktiven

Sauerstoffreduktionskatalysators vorhanden und die hohe Aktivität verständlich. Zudem besitzt das Porphyrin von vornherein eine FeN_4 -Grundeinheit, in der das zentrale Eisen mit vier Stickstoffatomen vom Pyrrol-Typ koordiniert ist und das als mögliches Aktivzentrum für die Sauerstoffreduktion postuliert wird (vgl. Abschnitt 2.2.1.2).

Auch durch die Imprägnierung der MWCNTs mit $\text{Fe}(\text{phen})_3$ werden nach der abschließenden Temperaturbehandlung aktive Sauerstoffreduktionskatalysatoren erhalten, was ebenso mit dem Vorhandensein aller nötigen Synthesebausteine (Kohlenstoff, Stickstoff, Eisen und Hochtemperaturbehandlung) gedeutet werden kann. Jedoch ist die ermittelte Aktivität im Vergleich zu den mit FeTMPP-Cl imprägnierten Katalysatoren deutlich geringer. Dies erscheint überraschend. So wird im $\text{Fe}(\text{phen})_3$ das zentrale Eisenion von zwei benachbarten Stickstoffatomen vom Pyridin-Typ koordiniert. Die gleiche Struktur wird auch als Grundstruktur für das FeN_2/C -Aktivzentrum postuliert (vgl. Abbildung 2-11, Seite 30). Dagegen liegt im Porphyrin zu Beginn nur das im Vergleich zu FeN_2/C als weniger reaktiv postulierte FeN_4/C -Aktivzentrum vor, weshalb man für die Katalysatoren auf Basis von $\text{Fe}(\text{phen})_3$ eine höhere Sauerstoffreduktionsaktivitäten erwarten würde. Ein möglicher Grund für die im Vergleich zu FeTMPP-Cl deutlich geringere Aktivität liegt im Verhalten des Phenanthrolins während der Temperaturbehandlung begründet. So konnte an mit $\text{Fe}(\text{phen})_3$ -imprägnierten Rußen festgestellt werden, dass ein Teil des aufgetragenen Phenanthrolins während des Pyrolyseprozesses sublimierte und somit nicht zur Bildung des Aktivzentrums zur Verfügung stand. Trotzdem wurden für diese Katalysatoren hohe Sauerstoffreduktionsaktivitäten gemessen.^{22,85,86} Daher liegt der Grund für die nur geringe Aktivität der mit $\text{Fe}(\text{phen})_3$ -imprägnierten MWCNTs möglicherweise im thermischen Verhalten der MWCNTs. So zeigen die in dieser Arbeit verwendeten MWCNTs (sowohl unmodifiziert als auch mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert) während des Pyrolyseprozesses beim Übergang von 750 auf 850 °C einen signifikanten Anstieg des Massenverlustes (Anstieg von 5 auf 30 %, vgl. Abschnitt 5.4.1). Dies in Verbindung mit dem Sublimationsverhalten des Phenanthrolins führt wahrscheinlich zu einem Verlust an Aktivmaterial während des Pyrolyseprozesses, so dass es nicht zur Bildung des Aktivzentrums zur Verfügung steht. Der Verlust an Katalysator während der Pyrolyse von mit $\text{Fe}(\text{phen})_3$ modifizierten MWCNTs konnte an schrittweise hergestellten Katalysatoren direkt beobachtet werden (vgl. Abschnitt 5.2.6). So war die Glaskohlenstoffoberfläche vor der Pyrolyse gleichmäßig mit dem Katalysator bedeckt, während nach der Pyrolyse bei 850 °C deutliche Probenverluste - erkennbar an freien Stellen auf der Oberfläche - sichtbar waren.

Aufgrund der Ergebnisse in diesem Abschnitt wurde für die Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren standardmäßig FeTMPP-Cl eingesetzt.

5.2.2 Einfluss des Massengehaltes der Eisen-Stickstoff-Verbindung

Am Beispiel der mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs wurde der Einfluss des Massengehaltes der Eisen-Stickstoff-Verbindung auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten untersucht. Hierzu wurden MWCNTs mit verschiedenen Massenanteilen der Eisen-Stickstoff-Verbindung modifiziert (wFe): 1, 2 bzw. 3 Gew.-%¹⁾ und bei 650 °C im Argonstrom pyrolysiert. Wie aus den Ergebnissen in Abbildung 5-9 hervorgeht, besteht für die untersuchten Massengehalte ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem Massengehalt und dem kinetischen Strom. Ähnliche Katalysatorsysteme auf Basis von mit FeTMPP-Cl imprägnierten Rußen zeigten eine maximale Sauerstoffreduktionsaktivität bei einem Massengehalt von 2 Gew.-% Eisen,¹² so dass die maximale Sauerstoffreduktionsaktivität durch die Verwendung von MWCNTs als Trägermaterial zu höheren Massengehalten verschoben wird.

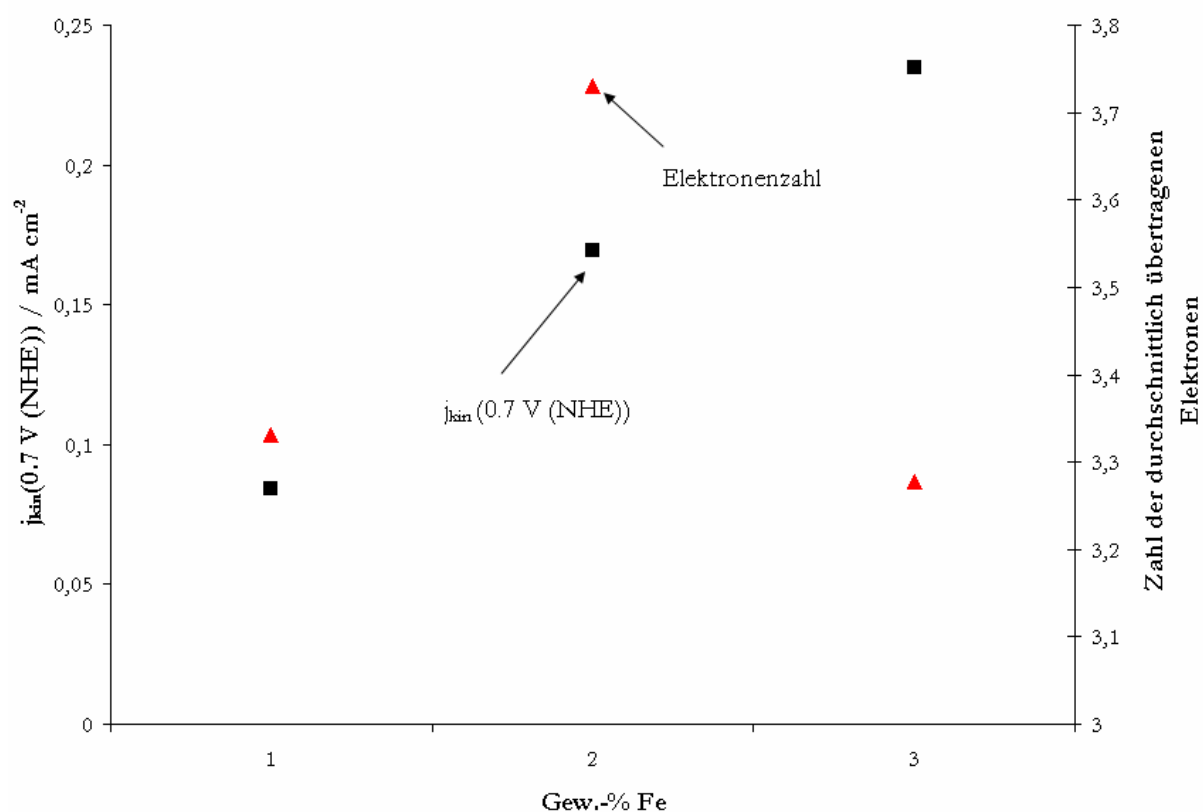


Abbildung 5-9 Einfluss des Massengehaltes der Eisen-Stickstoff-Verbindung auf die Sauerstoffreduktionsaktivität und Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion von mit FeTMPP-Cl imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 °C, Ar, 1 h).

Bei den hier angegebenen Massengehalten handelt es sich um nominelle Werte von Eisen vor der Pyrolyse; ICP-Messungen der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs (w(Fe): 1 Gew.-%) haben ergeben, dass der tatsächliche Eisengehalt bei 0,90 Gew.-% Eisen lag.

Vergleicht man jedoch die zugehörigen Selektivitäten bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion, so fällt auf, dass durch eine Erhöhung des Massengehaltes von 2 auf 3 Gew.-% Eisen zwar die Aktivität gesteigert werden kann, die Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion jedoch stark abfällt. Von daher ist es fragwürdig, ob der Aktivitätsgewinn den Selektivitätsverlust aufwiegen kann.

Aufgrund der abfallenden Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion wurde eine weitere Erhöhung des Massengehaltes auf 4 Gew.-% nicht durchgeführt. Zudem ist nach Literaturergebnissen zu erwarten, dass sich die Aktivität mit Erhöhung des Massengehaltes immer weniger ändert. So untersuchten z.B. *Zhang et al.* den Einfluss des Massengehaltes der Eisen-Stickstoff-Verbindung auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von pyrolysierten Eisentripyridyltriazin/Black-Pearls 2000-Katalysatoren.⁸⁸ Für diese Katalysatoren wurde der maximale Eisengehalt erst bei 5 Gew.-% beobachtet. Im Bereich zwischen 1 und 3 Gew.-% verhielten sich der Massengehalt der Eisen-Stickstoff-Verbindung und die zugehörige Sauerstoffreduktionsaktivität, analog den Ergebnissen hier, annähernd linear. Eine weitere Erhöhung des Massengehaltes auf 4 und 5 Gew.-% führte nur noch zu einer geringen Aktivitätssteigerung. Dieses Verhalten wird allgemein in der Art gedeutet, dass sich Eisenatome, die nicht am Aktivzentrum, bzw. der aktiven Eisen-Stickstoff-Einheit beteiligt sind, zu metallischen- oder carbidischen Eisenclustern zusammenlagern, die keine Sauerstoffreduktionsaktivität aufweisen (vgl. Abschnitt 2.2.2.2).⁸⁵ Es wurde zudem vermutet, dass die Clusterbildung in der Nähe des Aktivzentrums stattfindet, und dadurch die Zugänglichkeit für den Sauerstoff zum Aktivzentrum blockiert bzw. erschwert wird.⁸⁸ *Sun et al.* konnten mittels BET-Messungen zeigen, dass die zugängliche Oberfläche von mit FeTMPP-Cl imprägnierten Rußen nach der Pyrolyse annähernd linear mit zunehmender Eisenbeladung abfiel.⁸⁴ Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die adsorbierten Porphyrinmoleküle die Poren des porösen Trägermaterials blockieren. Dadurch können mit zunehmender Beladung immer weniger Porphyrinmoleküle an das elektrisch leitfähige Kohlenstoffmaterial angelagert werden.

5.2.3 Einfluss der Eigenschaften der MWCNTs

5.2.3.1 Einfluss von Länge und Außendurchmesser

Ein Vorteil von MWCNTs ist die Möglichkeit, ihre Länge oder ihren Außendurchmesser durch die Wahl der Syntheseparameter gezielt zu beeinflussen.^{161,162} Bisher ist in der Literatur noch nichts bekannt darüber, wie sich diese Parameter auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von mit

Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und temperaturbehandelten MWCNTs auswirken. Um dies zu untersuchen, wurden MWCNTs mit verschiedenen Längen und äußeren Durchmessern erworben (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2 Überblick über die Spezifikationen der eingesetzten MWCNTs.

Hesteller/Bezeichnung	Außendurchmesser d_a / [nm]	Innendurchmesser d_i / [nm]	Länge l [μm]
Aldrich/MWCNTs ²	60-100	5-10	unbekannt
Nanoport/L-MWCNTs-2040	20-40	unbekannt	5-15
Nanoport/S-MWCNTs-2040	20-40	unbekannt	1-2
Nanoport/L-MWCNTs-10	10	unbekannt	1-2

Die jeweiligen MWCNTs wurden unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei 550 °C im Inertgasstrom behandelt. Die für die Katalysatoren jeweils aufgenommenen Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 5-10 abgebildet.

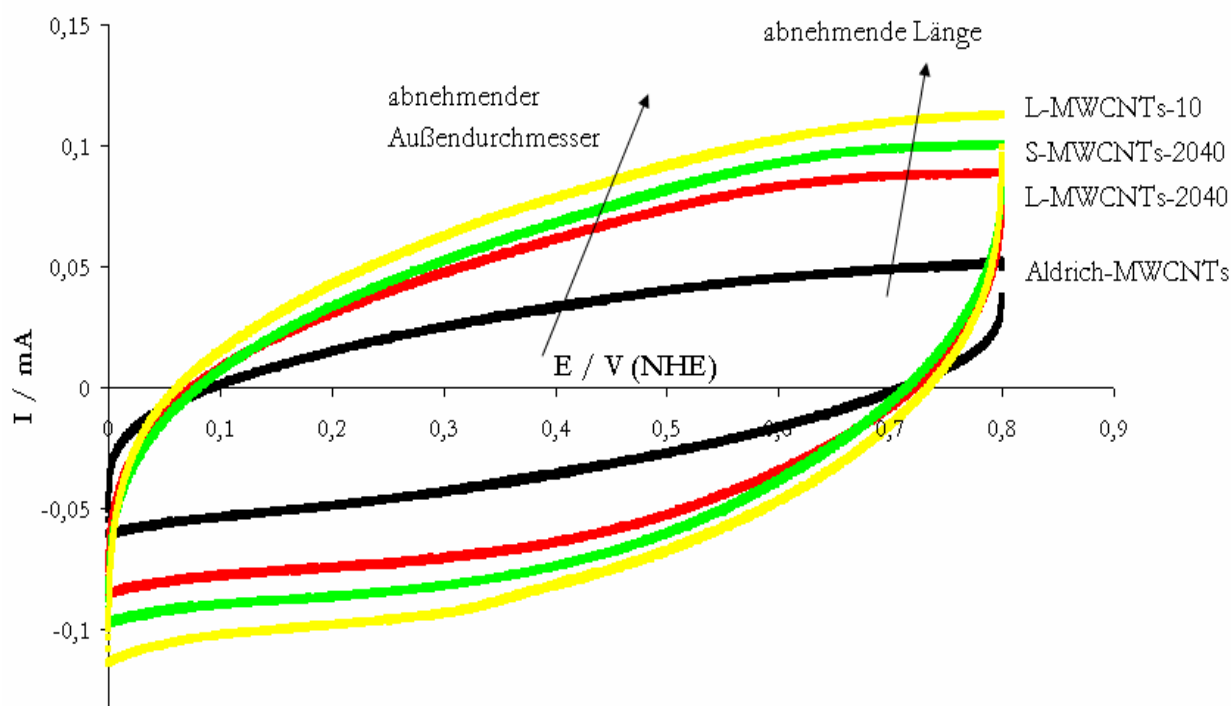


Abbildung 5-10 Zyklovoltammogramme von mit FeTMPP-Cl imprägnierten und temperaturbehandelten MWCNTs in Abhängigkeit von der Länge und des Außendurchmessers der MWCNTs (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%).

² Der Vollständigkeit halber wurden auch MWCNTs der Firma Sigma-Aldrich mit in die Betrachtung einbezogen. Da sie jedoch von einer anderen Firma geliefert und wahrscheinlich auch durch einen anderen Herstellungsprozess synthetisiert wurden, sind ihre Ergebnisse hier gesondert zu betrachten.

Es zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit des kapazitiven Stromes vom Außendurchmesser der MWCNTs. Wie aus einfachen geometrischen Betrachtungen auch zu erwarten wäre, verringert sich die spezifisch aktive Oberfläche der Katalysatoren mit zunehmendem Außendurchmesser von 10 über 20-40 bis hin zu 60 nm. Auch die Länge der MWCNTs hat einen Einfluss auf den kapazitiven Strom. So zeigt der Vergleich der Zyklovoltammogramme von S-MWCNTs-2040 und L-MWCNTs-2040, dass eine Abnahme der MWCNTs-Länge zu einem höheren kapazitiven Strom führt.

Die jeweiligen Sauerstoffreduktionsaktivitäten und Selektivitäten bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion sind in Abbildung 5-11 dargestellt.

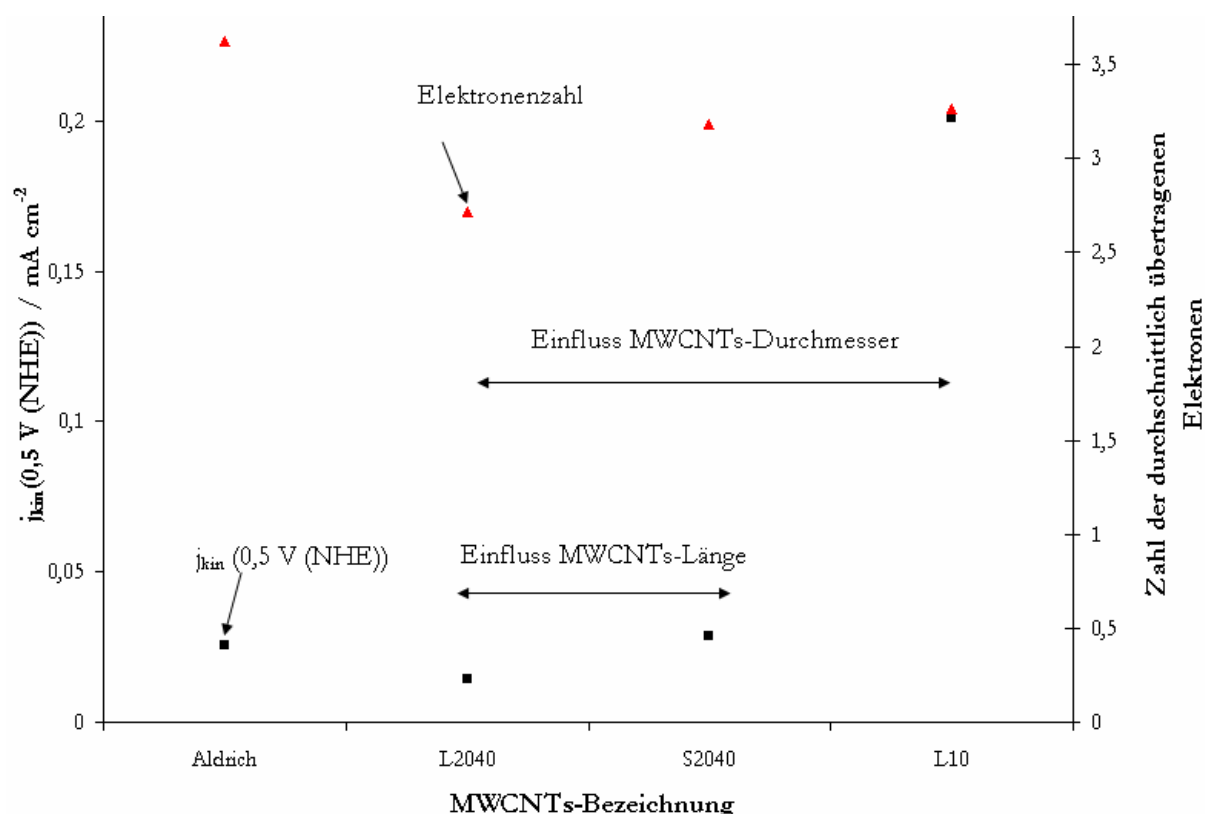


Abbildung 5-11 Einfluss der MWCNTs-Länge und des Außendurchmessers auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten bzgl. der Sauerstoffreduktion nach der Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und abschließender Pyrolyse (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 550 °C, Ar, 1 h).

Während der Einfluss von Länge und Außendurchmesser der MWCNTs auf das Selektivitätsverhalten der Katalysatoren bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion nur gering ist, zeigen sich deutliche Einflüsse der beiden Parameter auf das Aktivitätsverhalten. Werden die Ergebnisse der Aldrich-MWCNTs aus der Betrachtung herausgehalten, so zeigt sich, dass die Sauerstoffreduktionsaktivität mit Abnahme der Länge und des Außendurchmessers der MWCNTs zunimmt. Letzteres kann möglicherweise auf eine höhere Dispersion des Porphyrins auf der MWCNTs-Oberfläche zurückgeführt werden. So konnten *Yuan et al.* zeigen, dass die

Imprägnierung von Nanotubes mit einem Außendurchmesser von 15 nm zu höheren Platin-Dispersionen führte als die analoge Imprägnierung von Nanotubes mit einem Durchmesser von 25 nm.¹⁶³ Gleichzeitig zeigen die Zyklovoltammogramme aus Abbildung 5-10 auf Seite 96, dass sich mit Abnahme des Außendurchmessers und der Länge der MWCNTs der kapazitive Strom und die elektrochemisch zugänglichen Oberfläche der MWCNTs erhöht, so dass das Eisenporphyrin homogener auf der Oberfläche aufgebracht werden kann (Abbildung 5-10, Seite 96).^{164,165}

5.2.3.2 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von MWCNTs

Die Oxidation ist ein wichtiger Schritt, um die inerte Oberfläche von MWCNTs mit Sauerstoffgruppen zu funktionalisieren und so die Anlagerung der Eisenverbindung zu erleichtern (vgl. Abschnitt 2.3.5). Im Folgenden wurde der Einfluss einer Oxidation der MWCNTs in der Gas- (Oxidationsmittel: Luft und Sauerstoff) und Flüssigphase (Oxidationsmittel: Salpetersäure) auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von unmodifizierten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs untersucht.

Oxidation von MWCNTs in der Flüssigphase

In Abbildung 5-12 auf Seite 99 sind die Zyklovoltammogramme von unmodifizierten und mit konzentrierter Salpetersäure oxidierten MWCNTs dargestellt. Auffälliges und prägendes Merkmal für säurebehandelte Nanotubes ist ein sehr breiter Peak bei 0,6 V (NHE), der auf das Quinon-Hydroquinon-Redoxpaar zurückgeführt wird:¹⁴⁵



In der Literatur ist das Auftreten dieses Redox-Peaks ein direkter Hinweis für die Bildung sauerstoffhaltige Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche.^{64,89} Im Einklang dazu zeigten XPS-Untersuchungen, dass sich der Sauerstoffgehalt der MWCNTs von 9 % in den unmodifizierten auf 11,7 % in den mit Salpetersäure oxidierten Proben erhöht hat (Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3 Sauerstoffgehalte für unmodifizierte und oxidierte MWCNTs (HNO₃, 5 h, 122 °C, XPS-Messungen).

	O 1s [Gew.-%]
unmodifizierte MWCNTs	9,00
HNO ₃ ox MWCNTs (5 h, 122 °C)	11,68

Eine weitere Folge der Oxidation ist eine im Vergleich zu den unbehandelten MWCNTs signifikante Erhöhung des kapazitiven Stromes und der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche der säurebehandelten MWCNTs (Abbildung 5-12). Ein Grund hierfür ist eine Öffnung der CNTs als Folge der Oxidation.^{118,145,146} Die Oxidation wirkt sich auch auf die resultierende Sauerstoffreduktionsaktivität aus. So weisen säurebehandelte MWCNTs gegenüber unbehandelten MWCNTs ein höheres Onset-Potenzial (0,2 gegenüber 0,1 V (NHE)) und einen höheren Reduktionsstrom auf, so dass sich die Sauerstoffreduktionsaktivität der MWCNTs durch die Säurebehandlung deutlich erhöht hat. Auf den ersten Blick erscheint die im Vergleich zu den unbehandelten MWCNTs höhere Aktivität der säurebehandelten MWCNTs überraschend. So ist die Oxidation mit Salpetersäure als Reinigungsmethode bekannt, die herstellungsbedingte Verunreinigungen (z.B. reaktive Metallpartikel) aus den Nanotubes entfernt (vgl. Abschnitt 2.3.5). Daher würde man im Vergleich zu den unbehandelten Nanotubes eine niedrigere Sauerstoffreduktionsaktivität erwarten, wie sie z.B. von *Alexeyeva* und *Tammeveski* gemessen wurde.¹⁴⁵

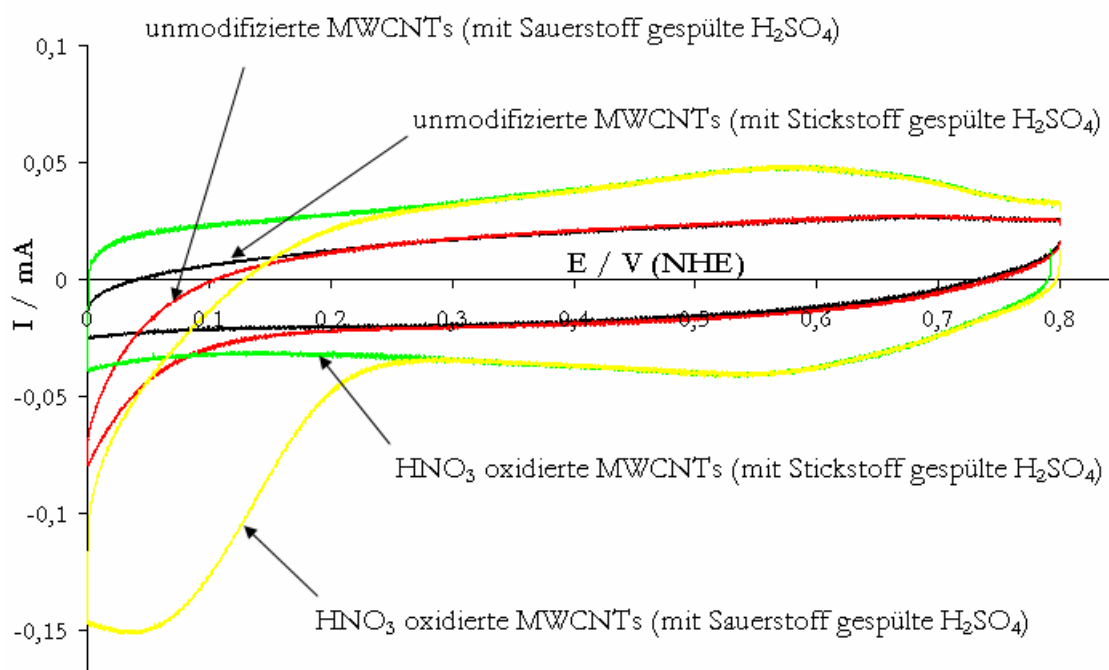


Abbildung 5-12 Zyklovoltammogramme von unmodifizierten und oxidierten (HNO_3 , 122 °C, 5 h) MWCNTs (Stickstoff und Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT).

TEM-Aufnahmen der säurebehandelten MWCNTs zeigen, dass die Nanotubes nach der Oxidation von einer amorphen Kohlenstoffschicht umhüllt sind (s. Pfeil in Abbildung 5-13, Seite 100), die sich durch eine anschließende Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge verringern bzw. sogar vollständig wieder entfernen lässt.¹⁶⁶

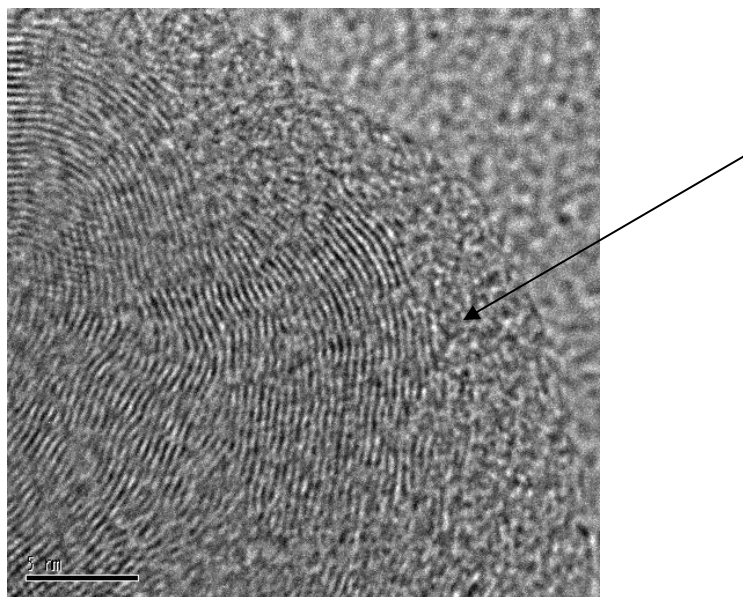


Abbildung 5-13 TEM-Aufnahme von oxidierten MWCNTs (HNO_3 , 122 °C, 5 h); nach der Oxidation und dem Waschen mit Wasser sind die Nanotubes von einer amorphen Kohlenstoffschicht umgeben.

Wie kann die Aktivitätszunahme der MWCNTs durch die Säurebehandlung, die auch von anderen Autoren^{89,137,146} beschrieben wurde, erklärt werden? Ein Ansatz ist es die zunehmende Aktivität auf die Zunahme des kapazitiven Stromes und die elektrochemisch zugängliche Oberfläche der Katalysatoren zurückzuführen. Jedoch ist die Steigerung der Aktivität viel größer als der resultierende Anstieg des kapazitiven Stromes, weshalb die Erhöhung des kapazitiven Stromes nicht als einziger Grund für die Aktivitätszunahme herangezogen werden kann. Eine andere Erklärung sind die durch die oxidative Behandlung gebildeten Sauerstoffgruppen auf der MWCNTs-Oberfläche. Während die durch die Oxidation hauptsächlich gebildeten Carboxylgruppen für die Sauerstoffreduktion weitestgehend inaktiv sind, werden Quinongruppen als mögliches Aktivzentrum für die Sauerstoffreduktion diskutiert.^{20,167}

Die durch die Oxidation gebildeten Sauerstoffgruppen sind gegenüber einer Temperaturbehandlung nicht stabil.^{107,143,168} Um daher zu überprüfen, ob die erhöhte Aktivität der säurebehandelten MWCNTs auf Sauerstoffgruppen zurückgeführt werden kann, wurden sowohl die unbehandelten als auch die oxidierten Nanotubes bei 850 °C im Argonstrom behandelt. Wie die Polarisationskurven in Abbildung 5-14 auf Seite 101 zeigen, fällt die Sauerstoffreduktionsaktivität der säurebehandelten MWCNTs in Folge der Temperaturbehandlung deutlich ab, während die Aktivität der unbehandelten Nanotubes annähernd konstant bleibt.

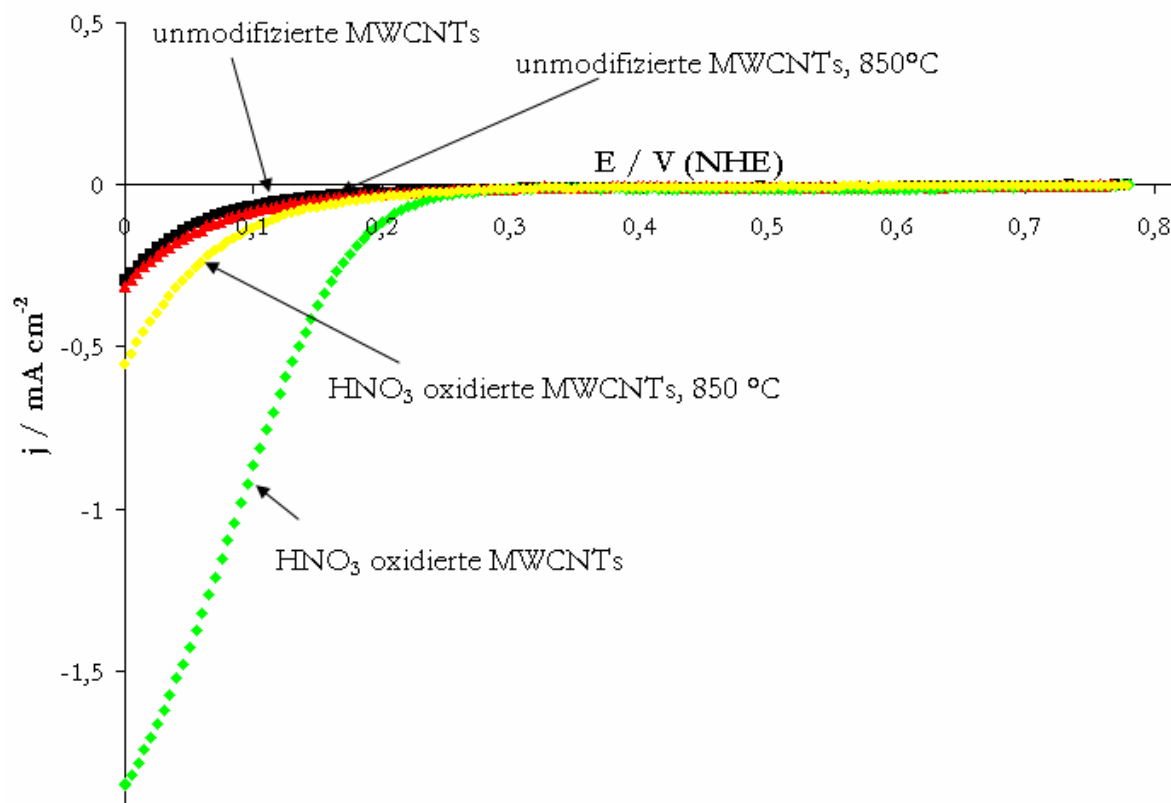


Abbildung 5-14 Vergleich der aufgenommenen Polarisationskurven für unmodifizierte und oxidierte MWCNTs (HNO_3 , 122 °C, 5 h) vor und nach einer Temperaturbehandlung bei 850 °C (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T = 850 °C, Ar, 1 h), U(Elektrode): 1600 rpm).

Parallel zur Aktivitätsabnahme verschwindet der charakteristische Redox-Peak der säurebehandelten MWCNTs bei 0,6 V (NHE) fast vollständig (Abbildung 5-15, Seite 102). Zwar zeigen die oxidierten MWCNTs auch nach der Temperaturbehandlung eine im Vergleich zu den unbehandelten MWCNTs höhere Reduktionsaktivität, jedoch ist zu vermuten, dass eine weitere oder längere Temperaturbehandlung zu gleichen Aktivitäten führen wird. Dies zeigt, dass der Aktivitätsgewinn der säurebehandelten MWCNTs eindeutig auf die Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen zurückgeführt werden kann.

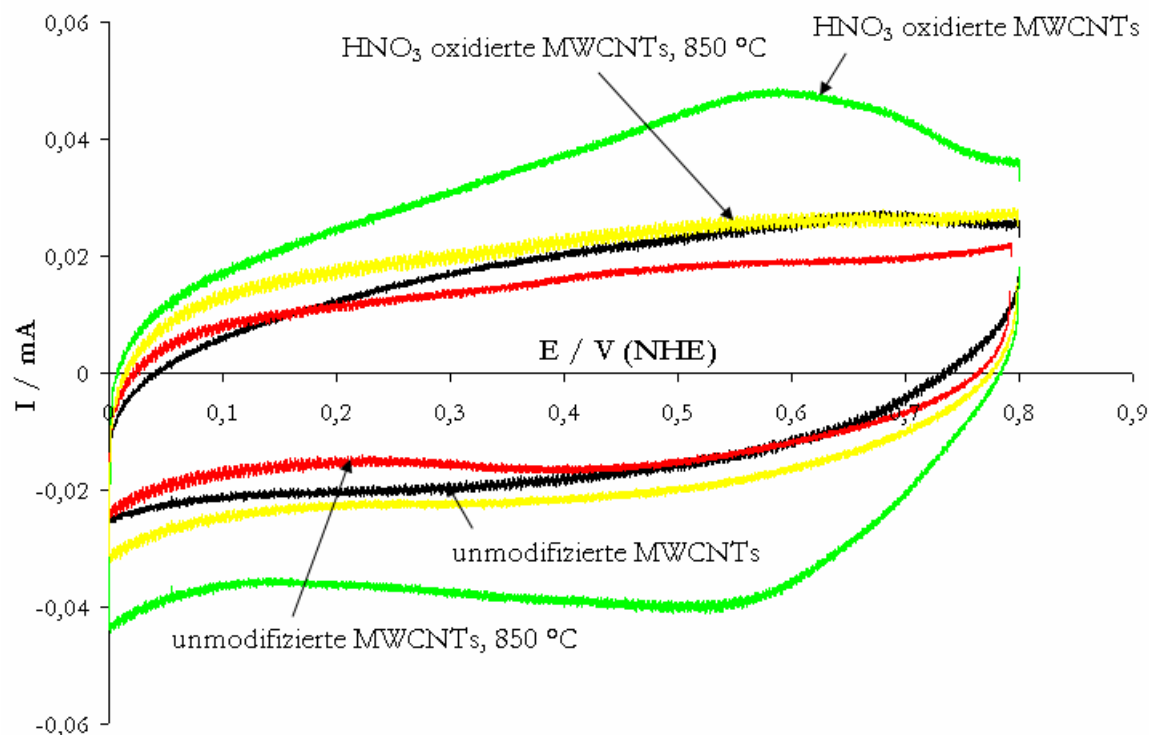


Abbildung 5-15 Zyklovoltammogramme von unmodifizierten und oxidierten MWCNTs (HNO_3 , 122 °C, 5 h) vor und nach einer Temperaturbehandlung bei 850 °C (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T = 850 °C, Ar, 1 h)

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die Oxidation der MWCNTs auf eine Imprägnierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren auswirkt. Hierzu wurden unmodifizierte und säurebehandelte MWCNTs unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei 550 und 850 °C im Inertgasstrom pyrolysiert. Wie die kinetischen Ströme in Abbildung 5-16 auf Seite 103 zeigen, führt die Imprägnierung der säurebehandelten MWCNTs mit FeTMPP-Cl für beide Temperaturen zu deutlich höheren Aktivitäten als die analoge Imprägnierung der unmodifizierten MWCNTs. Im Vergleich beider Pyrolysetemperaturen erweisen sich die bei 550 °C pyrolysierten Katalysatoren als reaktiver bezüglich der Sauerstoffreduktion als die bei 850 °C pyrolysierten.

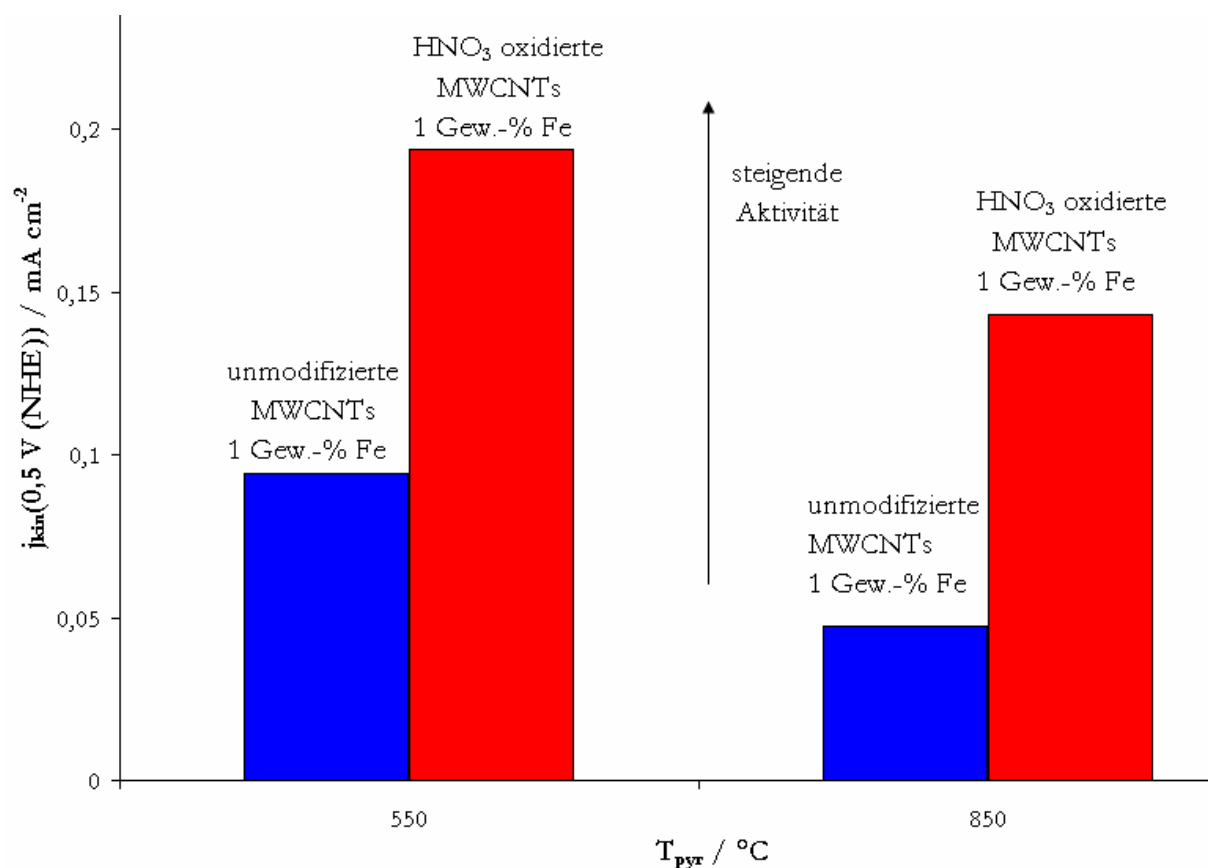


Abbildung 5-16 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von MWCNTs (HNO₃, 5 h, 122 °C) auf eine Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und abschließende Pyrolyse (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr}: 550 und 850 °C, Ar, 1 h).

Die Aktivitätssteigerung geht mit einer Zunahme der Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion einher (

Tabelle 5-4). Die Zahl der durchschnittlich während der Reduktion übertragenen Elektronen in den mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und bei 550 °C pyrolysierten MWCNTs erhöht sich als Folge der Oxidation der MWCNTs von 3,3 auf 3,6.

Tabelle 5-4 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von MWCNTs (HNO₃, 5 h, 122 °C) auf eine Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und abschließender Pyrolyse (w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h).

Katalysator	Zahl der durchschnittlich übertragenen Elektronen	
	T _{pyr} : 550 °C	T _{pyr} : 850 °C
MWCNTs, 1 Gew.-% Fe	3,3	2,8
HNO ₃ MWCNTs, 1 Gew.-% Fe	3,6	3,1

Der Anstieg der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren auf Basis von oxidierten MWCNTs im Vergleich zu den Katalysatoren auf Basis von unmodifizierten MWCNTs kann auf folgende Gründe zurückgeführt werden:

- Die durch die Oxidation überwiegend gebildeten Sauerstoffgruppen erhöhen die Hydrophilie der MWCNTs-Oberfläche; dadurch wird die Oberfläche im Laufe der Imprägnierung besser von der Lösung des Eisenporphyrins benetzt.^{40,41,133}
- Die durch die Oxidation eingeführten funktionellen Gruppen dienen als Ankerplätze für das Eisenporphyrin, so dass dessen Anlagerung an die MWCNTs im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs erleichtert wird.^{118,136}
- Die Oxidation bewirkt eine überwiegende Öffnung der MWCNTs an den Röhrenenden, was die Zahl der Anlagerungsplätze für das Eisenporphyrin zusätzlich erhöht.^{89,145,146}
- Durch die Oxidation wird die elektrochemisch aktive Oberfläche der MWCNTs im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs deutlich erhöht, so dass sich die Zahl der Anlagerungsplätze für das Eisenporphyrin erhöht.^{40,41,133}

2) Oxidation von MWCNTs in der Flüssig- und Gasphase

Die harschen Oxidationsbedingungen (Kochen in konzentrierter Säure) bewirken nicht nur eine Modifizierung der Oberfläche der MWCNTs mit Sauerstoffgruppen, sondern führen im Gegenzug auch zu Schädigungen der Nanotubes-Struktur.^{123,166,169} Aus diesem Grund wurde mit Luft ein alternatives Oxidationsmittel untersucht. Um die Flüssigphasenoxidation mit der Gasphasenoxidation zu vergleichen, erfolgte die Oxidation der MWCNTs unter Verwendung von Salpetersäure (Flüssigphase) und Luft bzw. Sauerstoff (Gasphase) bei ähnlichen Temperaturen (122 °C). Die Temperatur wurde dabei von der Flüssigphasenoxidation vorgegeben (Siedepunkt: ca. 122 °C für die in dieser Arbeit verwendete 65 %-ige Salpetersäure).

In Abbildung 5-17 auf Seite 105 sind die Zykovoltammogramme für unmodifizierte und mit Salpetersäure bzw. Luft-oxidierte MWCNTs gezeigt. Es zeigt sich deutlich, dass nur eine Oxidation in der Flüssigphase das elektrochemische Verhalten der MWCNTs signifikant beeinflusst. Dies wird sowohl durch den im Vergleich zu den unmodifizierten Nanotubes höheren kapazitiven Strom, als auch durch den auftretenden Redox-Peak bei 0,6 V (NHE) deutlich. Dagegen unterscheiden sich die Zykovoltammogramme der in der Gasphase oxidierten MWCNTs und der unmodifizierten MWCNTs kaum voneinander. Daran änderte auch eine Erhöhung der Oxidationstemperatur auf bis zu 400 °C nichts.

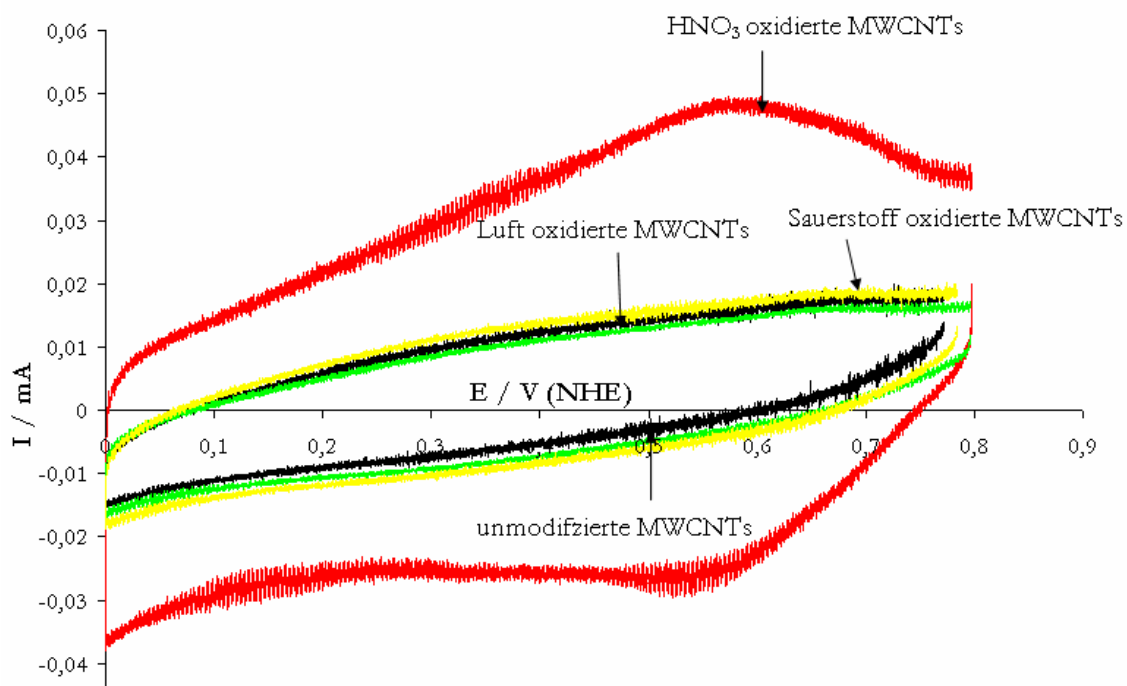


Abbildung 5-17 Zyklovoltammogramme von unmodifizierten und oxidierten MWCNTs (flüssig: HNO_3 , 122 °C, 5 h, gasförmig: Luft, O_2 122 °C, 5 h, mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT).

Unabhängig von der Oxidationsatmosphäre (Flüssig- oder Gasphase) wirkt sich eine Oxidation der Nanotubes auf eine anschließende Imprägnierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren aktivitätssteigernd aus. Der kinetische Strom für die Katalysatoren auf Basis der oxidierten MWCNTs ist höher als für die analogen Katalysatoren auf Basis der unmodifizierten MWCNTs (Abbildung 5-18, Seite 106).

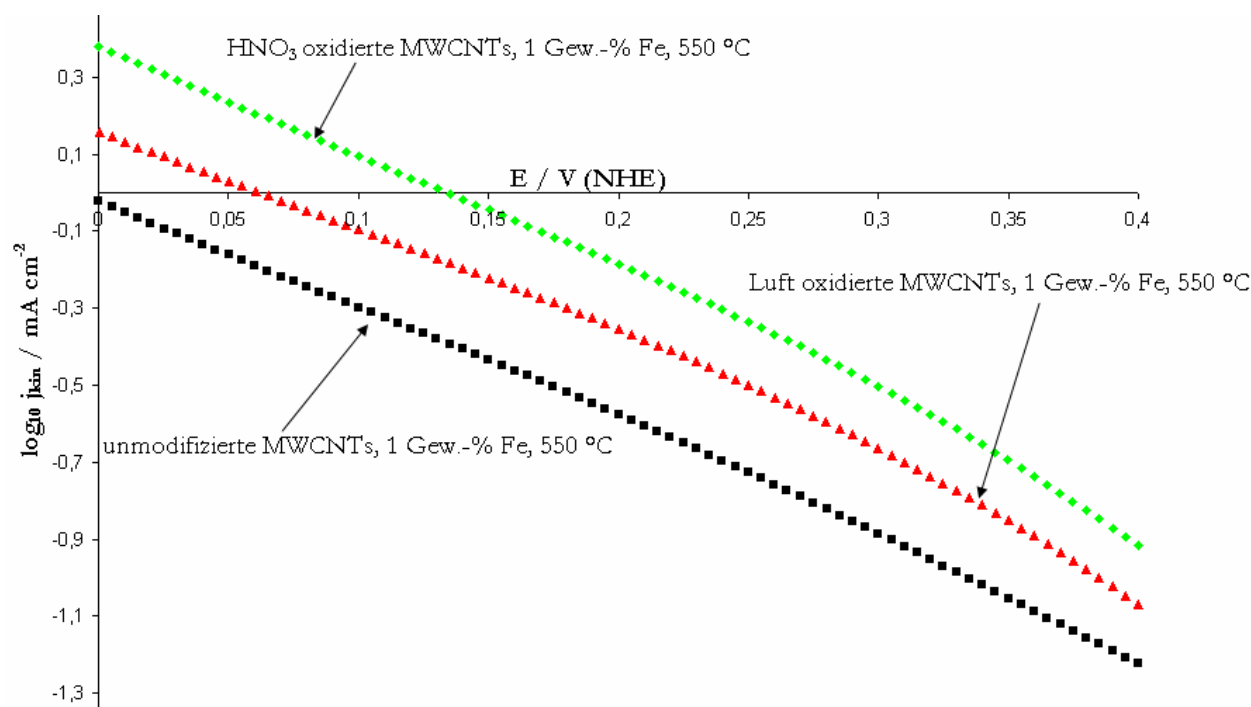


Abbildung 5-18 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von MWCNTs in verschiedenen Oxidationsatmosphären (flüssig: HNO₃, 122 °C, 5 h, gasförmig: Luft, O₂ 122 °C, 1 h) auf eine Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und abschließender Pyrolyse (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr}: 550 °C, Ar, 1 h).

Die Ursachen für die Aktivitätssteigerung sind für jedoch unterschiedlich:

Die Oxidation in der Flüssigphase führt hauptsächlich zur Bildung von Sauerstoffgruppen auf der MWCNTs-Oberfläche. Dies wird sowohl aus dem im Zyklovoltammogramm auftretenden typischen Redox-Peak bei 0,6 V (NHE) als auch den durchgeführten XPS-Messungen deutlich. Durch die gebildeten Sauerstoffgruppen nimmt die Hydrophilie der MWCNTs-Oberfläche zu und die Anlagerung der Eisen-Stickstoff-Verbindung wird erleichtert.

Das Zyklovoltammogramm für die im Luftstrom oxidierten MWCNTs dagegen zeigt keinen analogen Redox-Peak bei 0,6 V (NHE). Auch im Hinblick auf den kapazitive Strom und die elektrochemisch zugängliche Oberfläche unterscheiden sie sich nur wenig von den unmodifizierten Nanotubes. Die Aktivitätssteigerung kann daher nicht zwingend auf die Einführung funktioneller Sauerstoffgruppen zurückgeführt werden, auch wenn die durch die Gasphasenoxidation bzw. Flüssigphasenoxidation eingeführten Sauerstoffgruppen unterschiedlicher Natur sind.¹⁶⁸ Daher ist es möglich, dass Sauerstoffgruppen bei der Oxidation der MWCNTs im Luftstrom zwar gebildet werden, diese aber kein charakteristisches Redox-Verhalten aufweisen. Jedoch deutet der im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs ähnliche kapazitive Strom nicht auf eine signifikante Oberflächen-Modifizierung der MWCNTs durch die Oxidation im Luftstrom hin. Eine weitere Erklärung für den Aktivitätsanstieg ist die Entfernung

amorpher Kohlenstoffe, die sich an den Wänden der Nanotubes bilden und die Anlagerung des Porphyrins erschweren können.¹²³ Behler und Osswald konnten zeigen, dass eine Oxidation im Luftstrom in einem sehr engen Temperaturbereich zur gezielten Entfernung dieser amorphen Kohlenstoffreste führte,¹⁵⁵ was eine Anlagerung des Eisenporphyrins im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs erleichtert.

Die Oxidation der MWCNTs und die Erzeugung sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen ist häufig der Ausgangspunkt für eine Vielzahl von weiteren Reaktionsschritten.^{118,147} Ein Beispiel hierfür sind die Arbeiten von *Giordano et al.*¹⁴⁸ Der entscheidende Schritt in ihrem verwendeten Reaktionsnetzwerk war die Bildung eines „Nanotubes-Salzes“ als Folgeschritt einer Oxidation von MWCNTs. Das durch die Reaktion der oxidierten MWCNTs mit Natriumcarbonat gebildete „Nanotubes-Salz“ erleichterte die Anlagerung eines Rhodiumcarbonylkomplexes. Diese Ergebnisse wurden im Folgenden auf die Modifizierung von säurebehandelten MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren übertragen. Hierzu wurden die mit Salpetersäure oxidierten MWCNTs einmal direkt und einmal erst nach der Bildung des Nanotubes-Salzes mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und pyrolysiert. Die Mehrstufenpräparation erfolgte in vier Schritten (Abbildung 5-19):

- 1) Oxidation von MWCNTs in kochender Salpetersäure bei 122 °C für 5 h
- 2) Bildung des Nanotubes-Salzes durch Reaktion mit Natriumcarbonat
- 3) Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren durch Imprägnierung mit FeTMPP-Cl
- 4) Zersetzung der Eisenverbindung bei 550 °C im Argonstrom

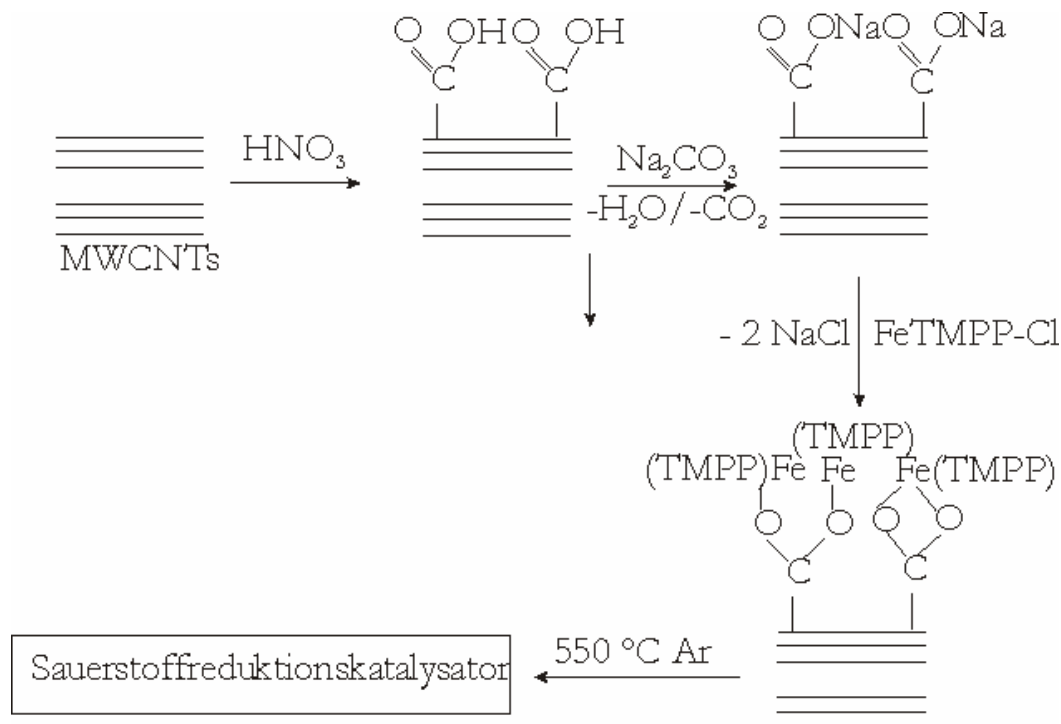


Abbildung 5-19 Synthese eines Sauerstoffreduktionskatalysators unter Bildung eines Nanotubes-Salzes

Aus den in Abbildung 5-20 dargestellten kinetischen Strömen ist ersichtlich, dass die Bildung des Nanotubes-Salzes eine aktivitätssteigernde Wirkung auf eine anschließende Imprägnierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren hat. Sowohl die kinetischen Ströme als auch die Zahl der durchschnittlich übertragenen Elektronen steigen für die mit Eisen-Stickstoff imprägnierten, unterschiedlich vorbehandelten MWCNTs in der Reihenfolge unmodifizierte MWCNTs < oxidierte MWCNTs < oxidierte MWCNTs und Salzbildung schrittweise an. Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Aktivitätsanstieg ist die schrittweise Erhöhung der Zahl der Anlagerungsplätze für den Porphyrinkomplex in der gleichen Reihenfolge. Nanotubes ohne Vorbehandlung weisen eine weitestgehend inerte Oberfläche auf, die die Anlagerung des Porphyrins erschwert. Eine Oxidation bewirkt eine Funktionalisierung der Nanotubes mit Sauerstoffgruppen, so dass die Wechselwirkung mit dem Porphyrin erleichtert wird. Durch die Bildung des Nanotubes-Salzes wird die Wechselwirkung mit dem Eisenporphyrin und dessen Anlagerung weiter erleichtert, so dass die Sauerstoffreduktionsaktivität weiter zunimmt. Erwähnenswert ist, dass die Zahl der übertragenen Elektronen für den Katalysator auf Basis des Nanotubes-Salzes annähernd bei vier liegt, d.h. dieser Katalysator reduziert Sauerstoff annähernd direkt zu Wasser.

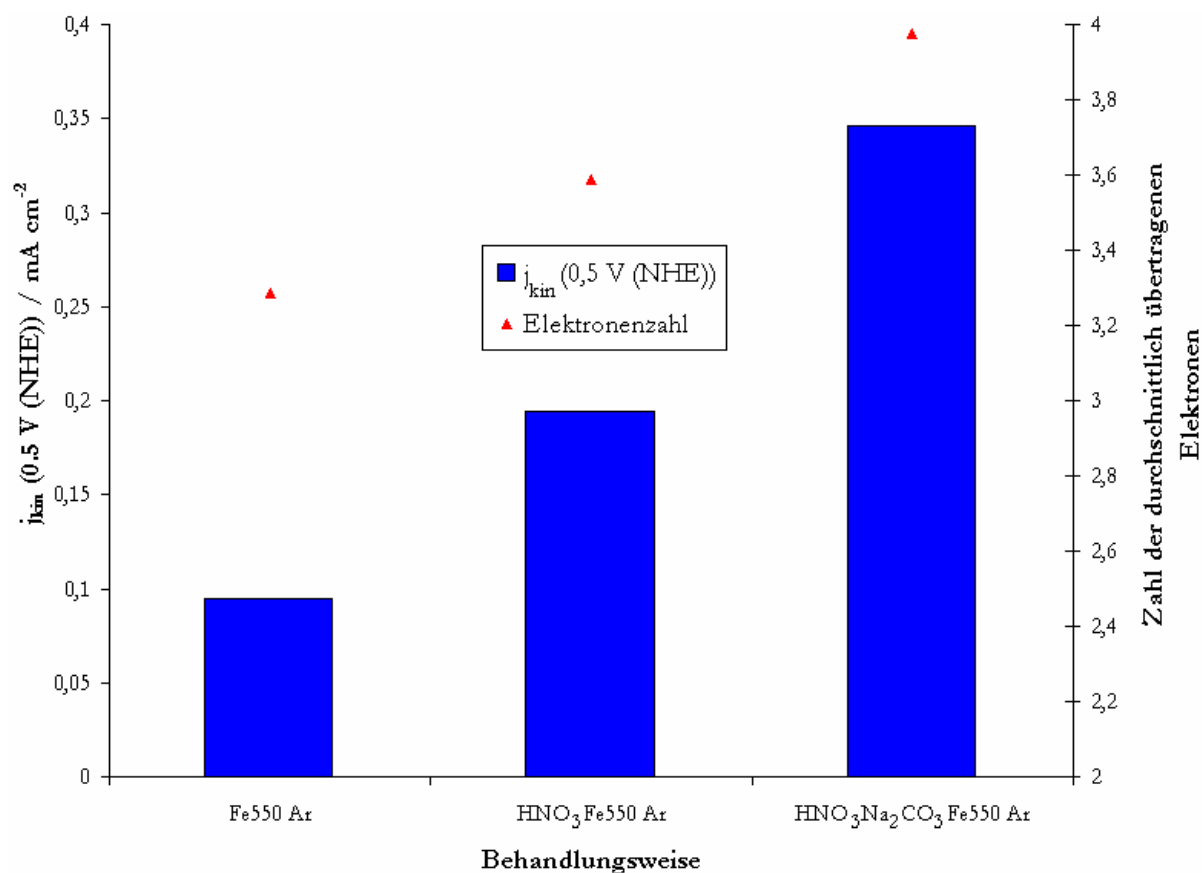


Abbildung 5-20 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von MWCNTs (HNO₃, 122 °C, 5 h) und der Bildung eines Nanotubes-Salzes auf eine Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und abschließende Pyrolyse (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr}: 550 °C, Ar, 1 h).

5.2.4 Einfluss des Stickstoffgehaltes

Der Stickstoffgehalt ist eine der wichtigsten Komponenten in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsaktivität eines M-N/C-Katalysators. Standardmäßig erfolgte die Einbringung des Stickstoffs in dieser Arbeit über die verwendete Eisenverbindung. In diesem Abschnitt werden zwei weitere Methoden vorgestellt, um MWCNTs mit Stickstoff anzureichern. Im ersten Fall erfolgte die Einbringung des Stickstoffs durch die Verwendung einer stickstoffhaltigen Vorläuferverbindung (Acetonitril) direkt während der Synthese der MWCNTs. Im zweiten Fall wurden MWCNTs mit einer stickstoffreichen Vorläuferverbindung (C_6N_{16}) vorbehandelt und diese anschließend zersetzt. In beiden Fällen wurde der Einfluss des eingebrachten Stickstoffs auf eine anschließende Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren untersucht.

5.2.4.1 Einbringung des Stickstoffs während der Herstellung von Carbon-Nanotubes

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes (K. Prehn, K. Schulte, TU-Hamburg-Harburg) wurden stickstoffhaltige Carbon-Nanotubes aus einer Mischung von Ferrocen/Toluol/Acetonitril in einem CVD-Prozess synthetisiert. Durch Variation der Synthesebedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.1.2) konnten Nanotubes mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten hergestellt werden (vgl. Abschnitt 4.1.1.2 und Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5 Charakterisierungsdaten der mittels CVD-Prozess hergestellten Carbon-Nanotubes (Nomenklatur und Charakterisierungsdaten: zur Verfügung gestellt von K. Prehn, K. Schulte, TU-Hamburg-Harburg, Bestimmung über Elementaranalyse).

Probenbezeichnung	w(N) Gew.-% ± 10	w(Fe) Gew.-% ± 10
AL10	0,5	3,3
V045	2,8	6,3
V046	6,3	6,1
V044	3,2	-
V048	9,0	7,0

Eine Charakterisierung der Nanotubes erfolgte mittels REM-Messungen. Diese machen deutlich, dass die Nanotubes relativ gleichmäßig, geordnet und mit ähnlichen Längen auf dem Substrat aufwachsen. Vergrößerungen zeigen, dass die Nanotubes teilweise miteinander verflochten sind (Abbildung 5-21, Seite 110).

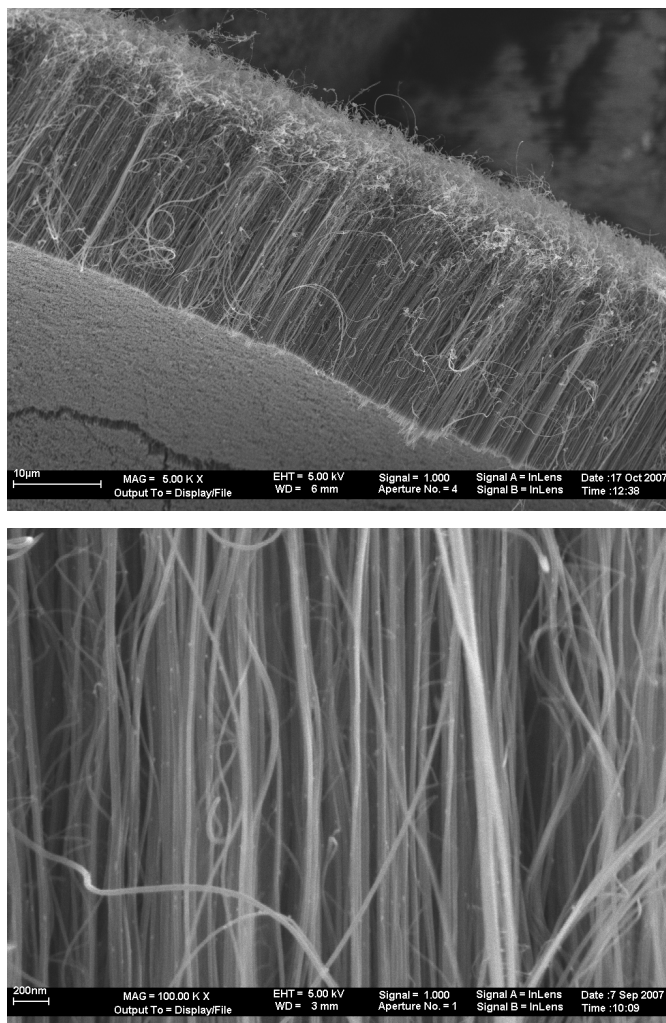


Abbildung 5-21 REM-Aufnahmen von Stickstoffhaltigen Nanotubes aus Hamburg (untere Graphik vergrößerter Ausschnitt aus obere Graphik).

Die elektrochemische Charakterisierung der Nanotubes erfolgte mit der Methode der rotierenden Scheibenelektrode. Die dabei erhaltenen Polarisationskurven zeigen, dass die Gasphasenabscheidung der stickstoffhaltigen Nanotubes aus einer Mischung von Ferrocen/Toluol/Acetonitril zu aktiven Sauerstoffreduktionskatalysatoren führt (Abbildung 5-22 auf Seite 111). Weiter zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der jeweiligen Aktivität von den gewählten Synthesebedingungen. Werden die jeweiligen Verläufe der Polarisationskurven im Hinblick auf Stromdichte und Onset-Potenzial miteinander verglichen, so lässt sich für die untersuchten Nanotubes folgende Aktivitätsreihe aufstellen (Aktivität von niedrig nach hoch: $AL10 < V044 < V048 \approx V045 < V046$). Der Vergleich mit den für die einzelnen Nanotubes jeweils bestimmten Eisen- und Stickstoffgehalten zeigt, dass sich die maximale Sauerstoffreduktionsaktivität für den Katalysator ergibt, bei dem Eisen- und Stickstoff in

ähnlichen Massenanteilen vorhanden sind. Ein Überschuss an Eisen (AL10) oder Stickstoff (V044) dagegen führt im Vergleich dazu zu Katalysatoren mit geringerer Aktivität.

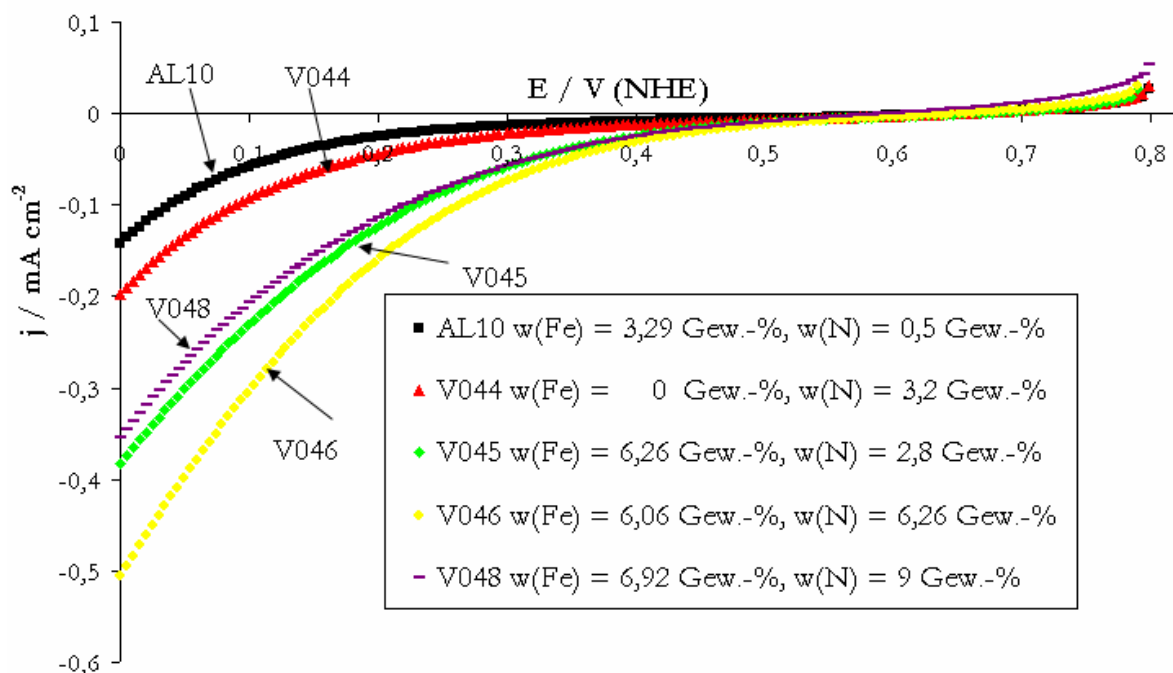


Abbildung 5-22 Polarisationskurven von mittels CVD-Prozess hergestellten Nanotubes (Gasphasenabscheidung einer Mischung aus Ferrocen/Toluol/Acetonitril) in Abhängigkeit von ihrem Eisen- und Stickstoffgehalt (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, $w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen der Reduktionsaktivität und dem jeweiligen Stickstoffgehalt der Nanotubes näher untersucht. Eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes von 2,8 auf 6,26 Gew.-% führt, bei gleich bleibendem Gehalt an Eisen, zunächst zu einer steigenden Aktivität (Abbildung 5-23). Eine weitere Erhöhung des Stickstoffgehaltes auf 9 Gew.-% dagegen, führt zu einer Abnahme der Aktivität, so dass die Sauerstoffreduktionsaktivität in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes ein Maximum durchläuft.

Das beobachtete Maximum ist eine direkte Folge von zwei Prozessen: Auf der einen Seite führt der Einbau von Stickstoff zu einer Zunahme der Unordnung in der Graphitstruktur. Auf der anderen Seite gibt jedes eingebaute Stickstoffatom ein Elektron an das delokalisierte π -Elektronsystem ab, wodurch die Leitfähigkeit der Graphitstruktur steigt und damit auch der Elektronentransport zum Aktivzentrum hin erleichtert wird. Bei niedrigen Gehalten an Stickstoff dominiert die Steigerung der Leitfähigkeit. Für höhere Stickstoffkonzentrationen dagegen dominiert die Steigerung der Unordnung. Dies führt zu einer zunehmenden Störung der Graphitschicht, wodurch die Beweglichkeit der Elektronen und damit verbunden die Leitfähigkeit abnimmt⁶¹. Die abnehmende Leitfähigkeit wirkt sich negativ auf den Elektronentransport zum

Aktivzentrum und damit direkt auf die Sauerstoffreduktionsaktivität aus. Darüber hinaus wird die Bildung einer isolierenden, nicht elektronenleitfähigen CN_x -Phase postuliert, wenn der Stickstoffgehalt zu hoch wird.¹⁷⁰

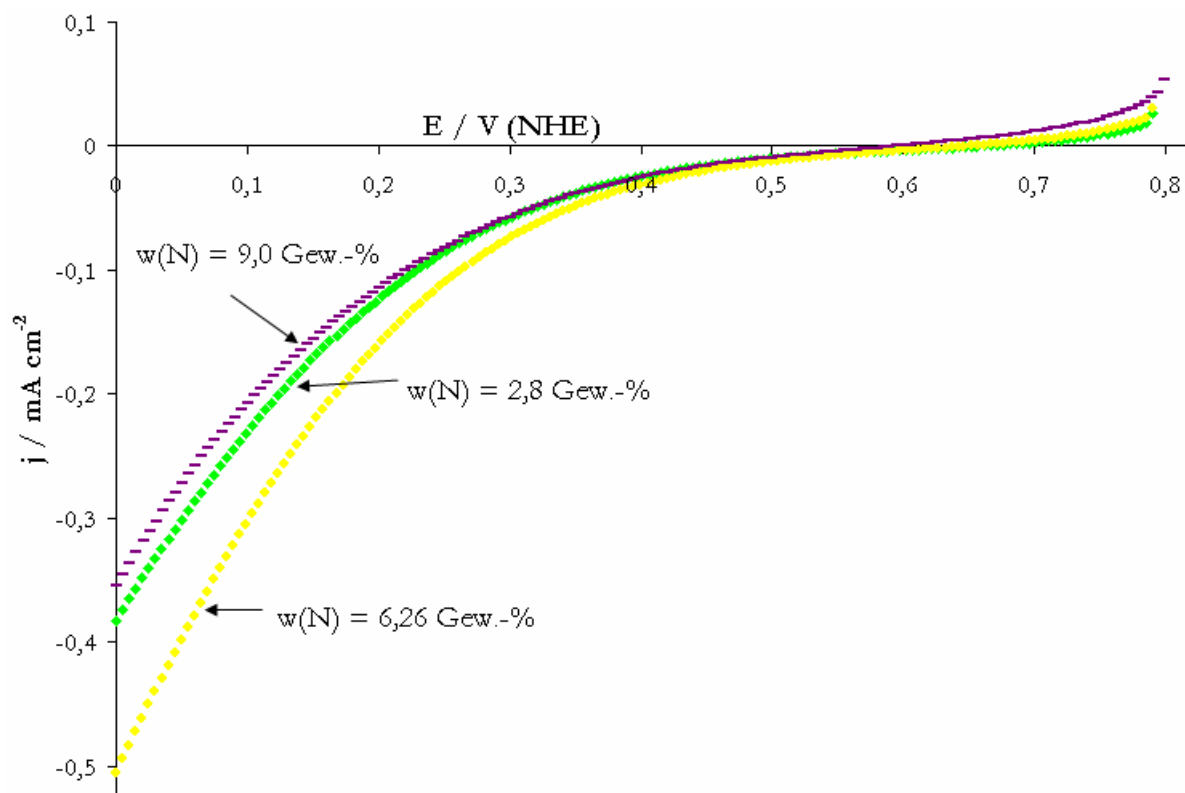


Abbildung 5-23 Polarisationskurven von mittels CVD-Prozess hergestellten Nanotubes (Gasphasenabscheidung einer Mischung aus Ferrocen/Toluol/Acetonitril) in Abhängigkeit ihres Stickstoffgehaltes (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, $w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

Um den Einfluss des Stickstoffgehaltes der Nanotubes auf eine anschließende Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren zu untersuchen, wurden Nanotubes mit besonders hohen Stickstoffgehalten (6 bzw. 9 Gew.-%) und ähnlichen Eisen-Konzentration unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei 650 und 850 °C im Argonstrom pyrolysiert. Die kinetischen Ströme in Abbildung 5-24 auf Seite 113 zeigen, dass sich der Stickstoffgehalt für eine Pyrolysetemperatur von 650 °C kaum auf die Sauerstoffreduktionsaktivität auswirkt. Dies ändert sich jedoch bei einer Erhöhung der Temperatur um 200 auf 850 °C. Für diese Pyrolysetemperatur wird deutlich, dass Nanotubes mit einem höheren Stickstoffgehalt eine weitaus höhere Sauerstoffreduktionsaktivität und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion aufweisen als Nanotubes mit einem geringeren Stickstoffgehalt. Es scheint daher so, dass sich das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der

Katalysatoren speziell bei hohen Temperaturen durch den Stickstoffgehalt beeinflussen lässt. Auf diese spezielle Thematik wird in Kapitel 5.4.1 genauer eingegangen.

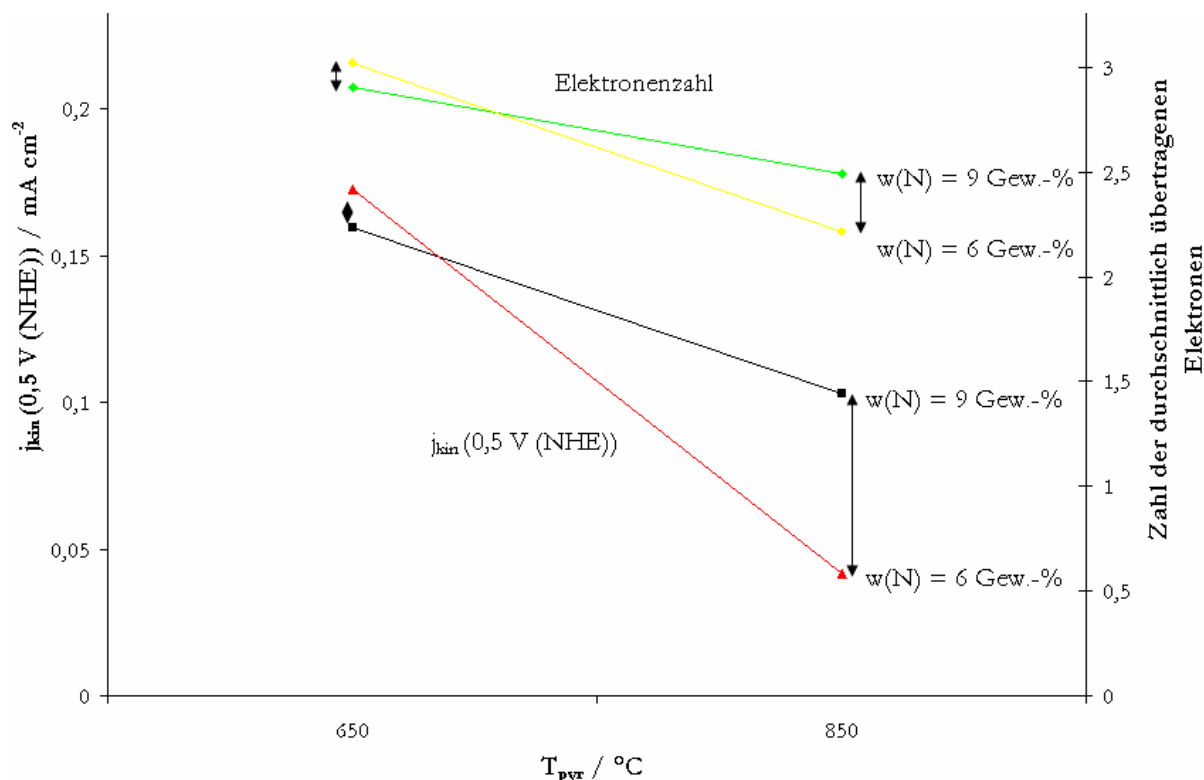


Abbildung 5-24 Einfluss des Stickstoffgehaltes von Nanotubes auf eine Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und abschließende Pyrolyse ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : 550 bzw. 850 $^\circ\text{C}$, Ar, 1 h).

5.2.4.2 Modifizierung von MWCNTs mit 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (C_6N_{16})

Eine andere experimentelle Methode Nanotubes mit Stickstoff anzureichern, besteht in der nachträglichen Modifizierung von kommerziellen MWCNTs mit stickstoffreichen Vorläuferverbindungen. Hierbei besteht immer die Herausforderung eine stickstoffreiche Ausgangsverbindung zu finden, mit deren Hilfe sich möglichst viel Stickstoff in Nanotubes einbringen lässt. In dieser Arbeit wurde die stickstoffreiche Vorläuferverbindung 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (im Folgenden als C_6N_{16} bezeichnet) auf ihren Einsatz bezüglich der Modifizierung von MWCNTs untersucht. C_6N_{16} ist ein komplett konjugierter Polyzyklus, der nur aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen besteht (Abbildung 5-25) und beim Erhitzen unter Bildung stickstoffreicher CN_x -Verbindungen zerfällt.¹⁷¹⁻¹⁷³

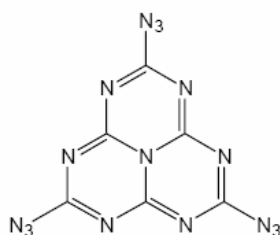


Abbildung 5-25 Struktur von 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (C_6N_{16}).

Wegen seiner funktionellen Gruppen ist das C_6N_{16} thermisch instabil und zersetzt sich bei Temperaturen um ca. 250 °C zu stickstoffreichen CN_x -Verbindungen, die den Ausgangspunkt für die Modifizierung mit den Eisen-Stickstoff-Zentren bildeten¹⁷¹⁻¹⁷³. Im Folgenden wurden MWCNTs mit C_6N_{16} imprägniert und zur Zersetzung des C_6N_{16} bei 250 °C im Inertgasstrom behandelt. Abschließend wurden die vorbehandelten MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren (unter Verwendung von FeTMPP-Cl) bzw. Eisen-Zentren (Verwendung von FeAc) modifiziert und im Argon-Inertgasstrom pyrolysiert (Abbildung 5-26).

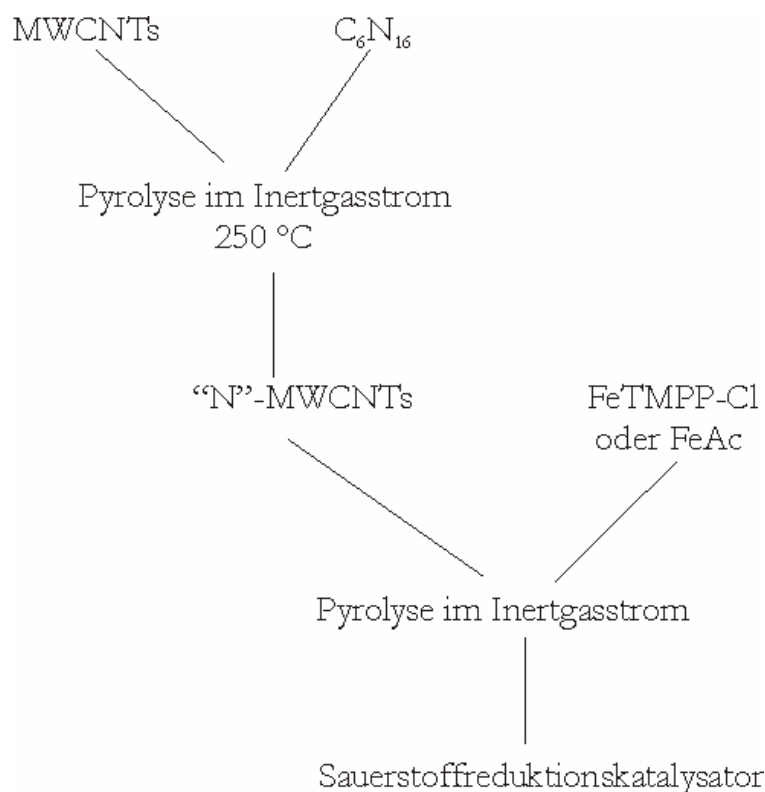


Abbildung 5-26 Herstellung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (C_6N_{16}) und Eisen-Stickstoff-Zentren.

1) Imprägnierungen der MWCNTs mit C_6N_{16}

Es wurde zunächst der Einfluss der eingesetzten C_6N_{16} -Menge auf das elektrochemische Verhalten der mit C_6N_{16} behandelten MWCNTs untersucht. Zu diesem Zweck wurden MWCNTs mit verschiedenen Mengen an C_6N_{16} imprägniert und die stickstoffreiche Vorläuferverbindung im Argonstrom zersetzt. Aus geometrischen Überlegungen folgt, dass mindestens 100 mg C_6N_{16} benötigt werden, um die eingesetzten MWCNTs mit einer Monolage an C_6N_{16} zu umhüllen. Da es jedoch vordergründig zunächst einmal darum ging herauszufinden, ob die Vorbehandlung der Nanotubes mit C_6N_{16} überhaupt einen Einfluss auf die anschließende Modifizierung mit Eisen-

Stickstoff-Zentren hat und zudem die verfügbare Menge an C_6N_{16} nur gering war, wurde zunächst der Einfluss kleinerer C_6N_{16} -Mengen untersucht und die MWCNTs mit 2,5, 5,0, 10,0 und 25,0 mg C_6N_{16} imprägniert. Wie die Zyklovoltammogramme deutlich machen, hat die Behandlung der MWCNTs mit 2,5 und 5 mg C_6N_{16} (Imprägnierung und anschließende Pyrolyse) im Vergleich zu den unbehandelten Nanotubes kaum einen Einfluss auf den kapazitiven Strom und die elektrochemisch zugängliche Oberfläche (Abbildung 5-27). Wird die Menge an C_6N_{16} auf 10 mg erhöht, so erhöht sich der kapazitive Strom der Nanotubes. Dagegen hat eine weitere Steigerung der C_6N_{16} -Menge auf 25 mg keine weitere Erhöhung des kapazitiven Stromes zur Folge.

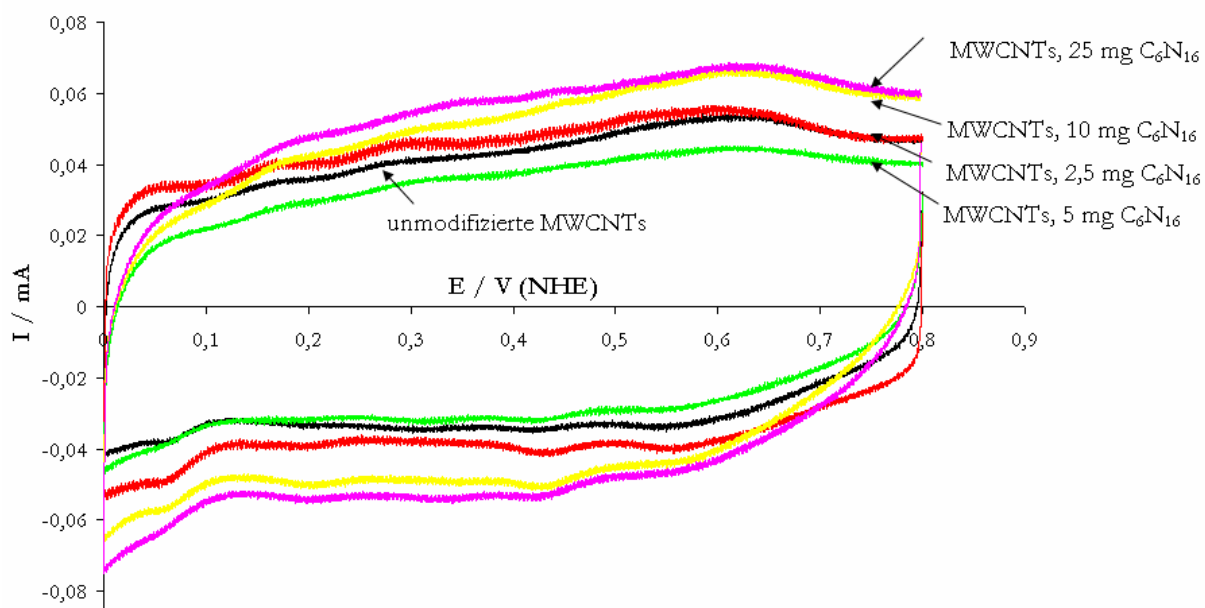


Abbildung 5-27 Zyklovoltammogramm von unmodifizierten und mit verschiedenen Mengen an C_6N_{16} imprägnierten und bei 250 °C im Inertgasstrom pyrolysierten MWCNTs (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT).

Die mittels RDE-Messungen erhaltenen Polarisationskurven der mit unterschiedlichen Mengen an C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs sind in Abbildung 5-28 auf Seite 116 dargestellt. Die jeweiligen Polarisationskurven sind sich sehr ähnlich. Dies deutet darauf hin, dass die Vorbehandlung der Carbon-Nanotubes mit C_6N_{16} nur einen geringen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsaktivität hat. Einzige Ausnahme ist die Imprägnierung der MWCNTs mit 25 mg C_6N_{16} . Die zugehörige Polarisationskurve zeigt im Vergleich zu den anderen Verläufen ein niedrigeres Onset-Potenzial und eine niedrigere Stromdichten.

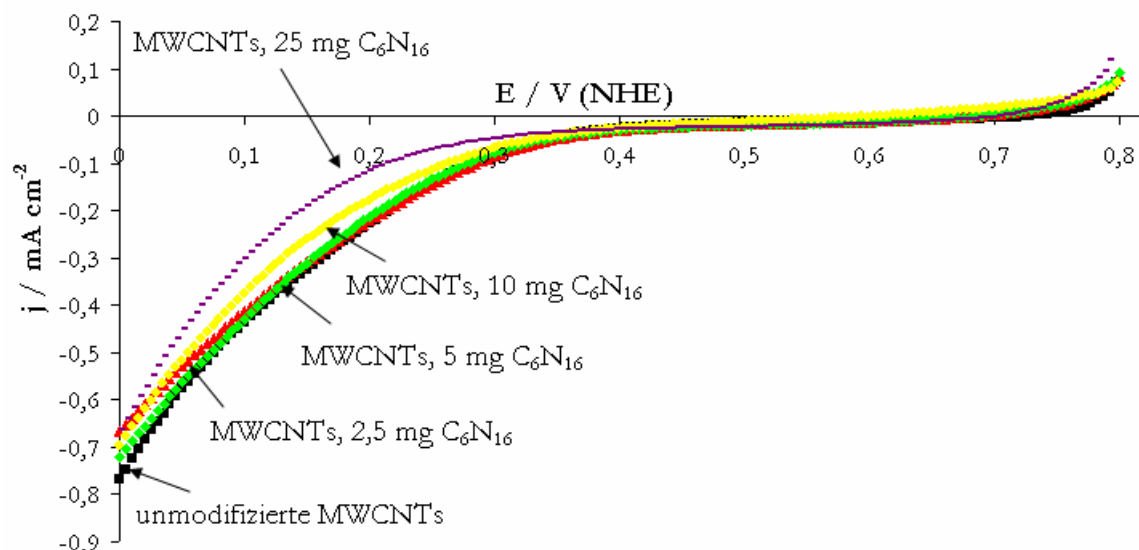


Abbildung 5-28 Polarisationskurven von unmodifizierten und mit verschiedenen C_6N_{16} -Mengen imprägnierten und bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Inertgasstrom pyrolysierten MWCNTs (mit Stickstoff gespülte $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Datenaufnahmeintervall: $0,1\text{ mV}$, RT, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

2) Modifizierung der mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs mit Eisen-(Stickstoff)-Zentren

a) FeTMPP-Cl (stickstoffreiche Eisenverbindung)

Die mit unterschiedlichen Mengen an C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs wurden durch Imprägnierung mit FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Argonstrom pyrolysiert. Mit zunehmender C_6N_{16} -Menge steigt die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs zunächst an (Abbildung 5-29 auf Seite 117). Die höchste Aktivität wird für die mit $10\text{ mg C}_6\text{N}_{16}$ vorbehandelten MWCNTs erreicht. Für eine höhere C_6N_{16} -Menge nimmt die Sauerstoffreduktionsaktivität wieder ab, so dass es fraglich ist, ob eine Erhöhung der C_6N_{16} -Menge auf 100 mg überhaupt lohnenswert wäre. Eine Erklärung für die Aktivitätsabnahme bei hohen Mengen an C_6N_{16} liegt wahrscheinlich in dem sich während der Pyrolyse bildenden CN_x -Film. Wird dieser zu dick, so wird der Elektronentransfer zu den Aktivzentren hin erschwert. Wie aus der Abbildung weiter hervorgeht, gehen Aktivität und Selektivität nicht konform miteinander. Während der höchste kinetische Strom für eine Vorbehandlung der MWCNTs mit 10 mg erreicht wird, führt bereits eine Menge von $5\text{ mg C}_6\text{N}_{16}$ zur höchsten Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion, um dann für höhere C_6N_{16} -Mengen wieder abzufallen.

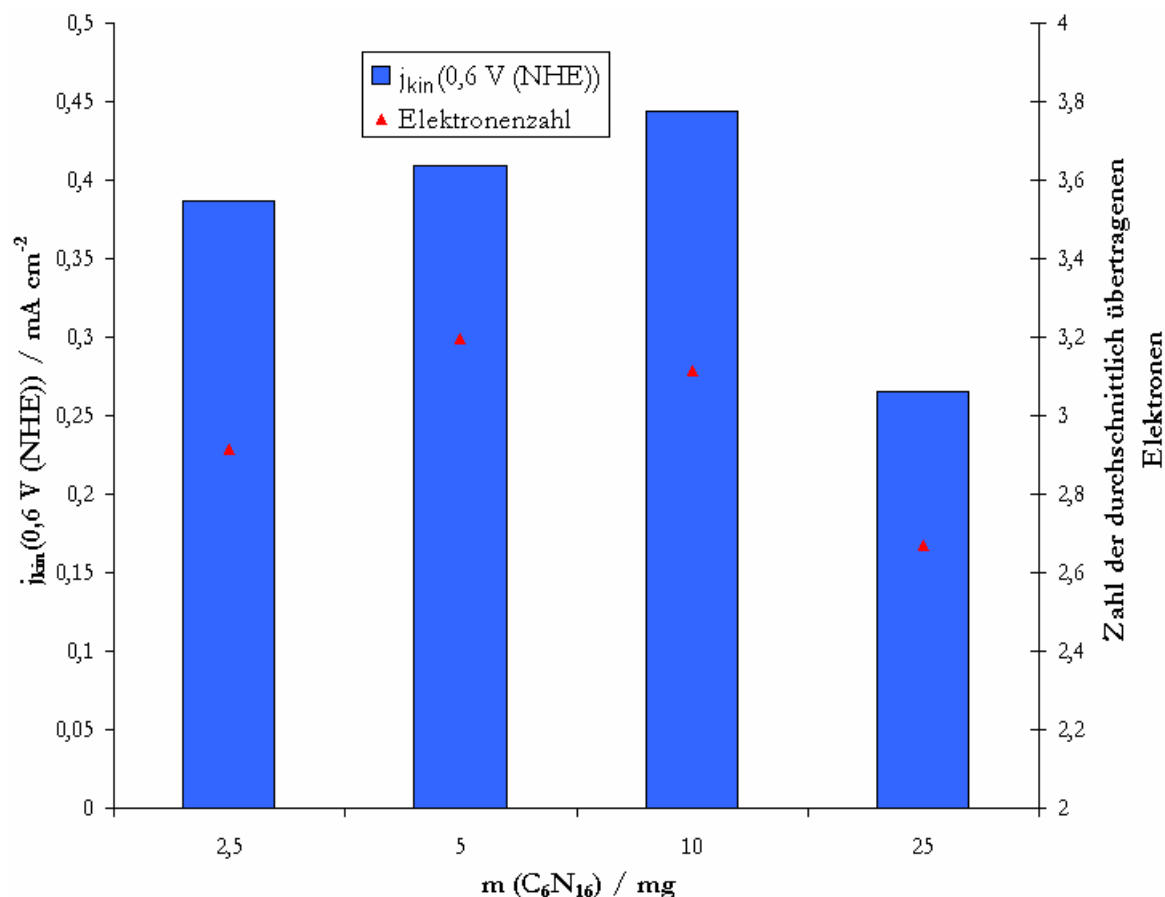


Abbildung 5-29 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit unterschiedlichen C_6N_{16} -Mengen (250 °C, Ar, 1 h) auf die Aktivität und Selektivität von pyrolysierten FeTMPP-Cl (C_6N_{16} /MWCNTs-Katalysatoren (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 °C, 1 h, Ar).

Der Vergleich mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs ohne Vorbehandlung mit C_6N_{16} zeigt, dass für eine Pyrolysetemperatur von 650 °C die Vorbehandlung der MWCNTs mit der Triazido-Vorläuferverbindung keinen großen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff modifizierten MWCNTs hat, sondern die Aktivität durch diese Vorbehandlung sogar eher erniedrigt wird (Abbildung 5-30 auf Seite 118). Umgekehrt verhält es sich bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C. Hier führt die Vorbehandlung der MWCNTs mit C_6N_{16} im Vergleich zu den nicht vorbehandelten Nanotubes zu einer Erhöhung der Sauerstoffreduktionsaktivität. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die stickstoffhaltige Nanotubes in Abschnitt 5.2.4.1. Der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf mit C_6N_{16} vorbehandelte MWCNTs wurde in Abschnitt 5.4.2 ausführlicher untersucht.

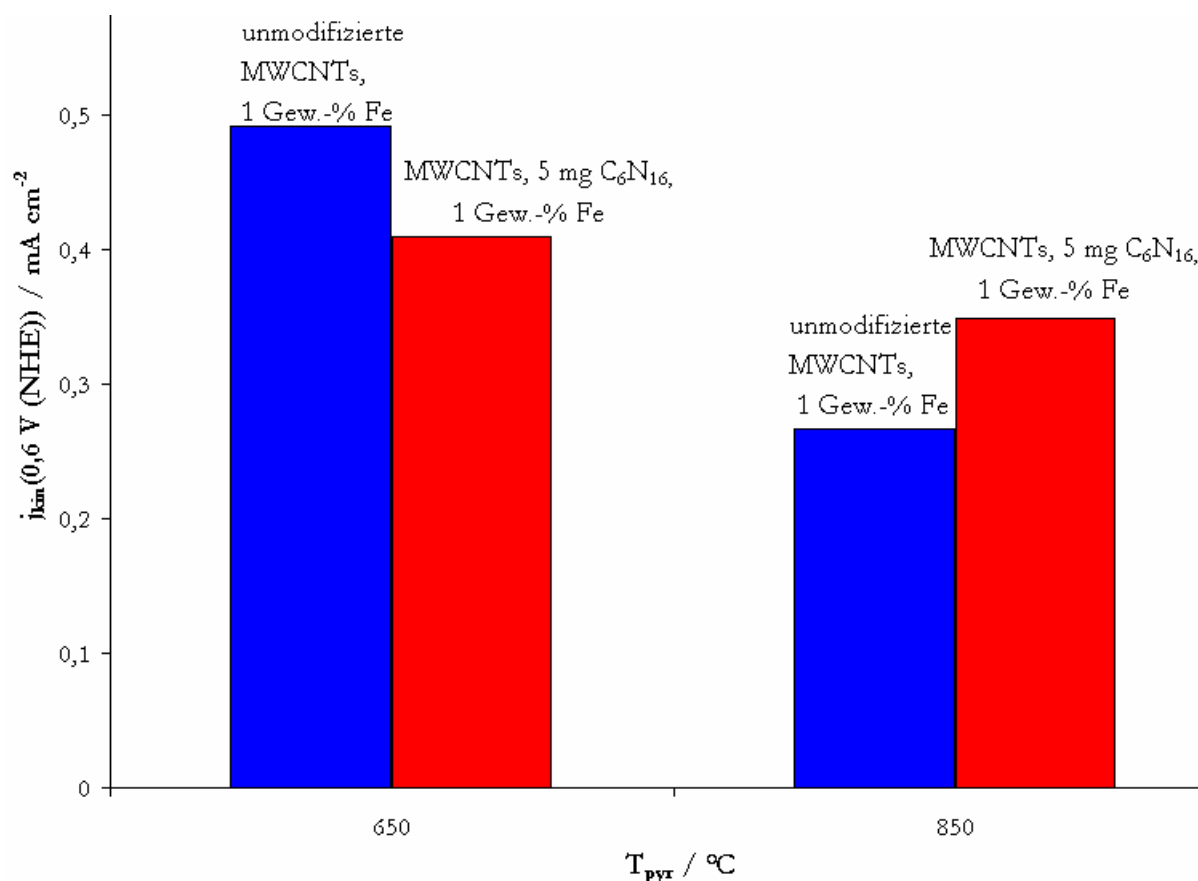


Abbildung 5-30 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit C_6N_{16} (5 mg, 250 °C, 1 h, Ar) auf eine Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren für verschiedene Pyrolysetemperaturen (w(Fe): 1 Gew.-% (FeTMPP-Cl), T_{pyr} : 550 und 850 °C, Ar, 1 h).

Standardmäßig wurden die Nanotubes zunächst mit C_6N_{16} imprägniert und nach der Zersetzung der stickstoffreichen Vorläuferverbindung anschließend durch die Imprägnierung mit FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert (2-Schritt-Synthese) (vgl. Abbildung 5-31 auf Seite 119, linke Seite). In einer alternativen Synthese wurden die Nanotubes in einem Schritt sowohl mit C_6N_{16} als auch mit FeTMPP-Cl modifiziert (Abbildung 5-31, Seite 119, rechte Seite). Den Abschluss für beide Synthesen bildete eine Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom.

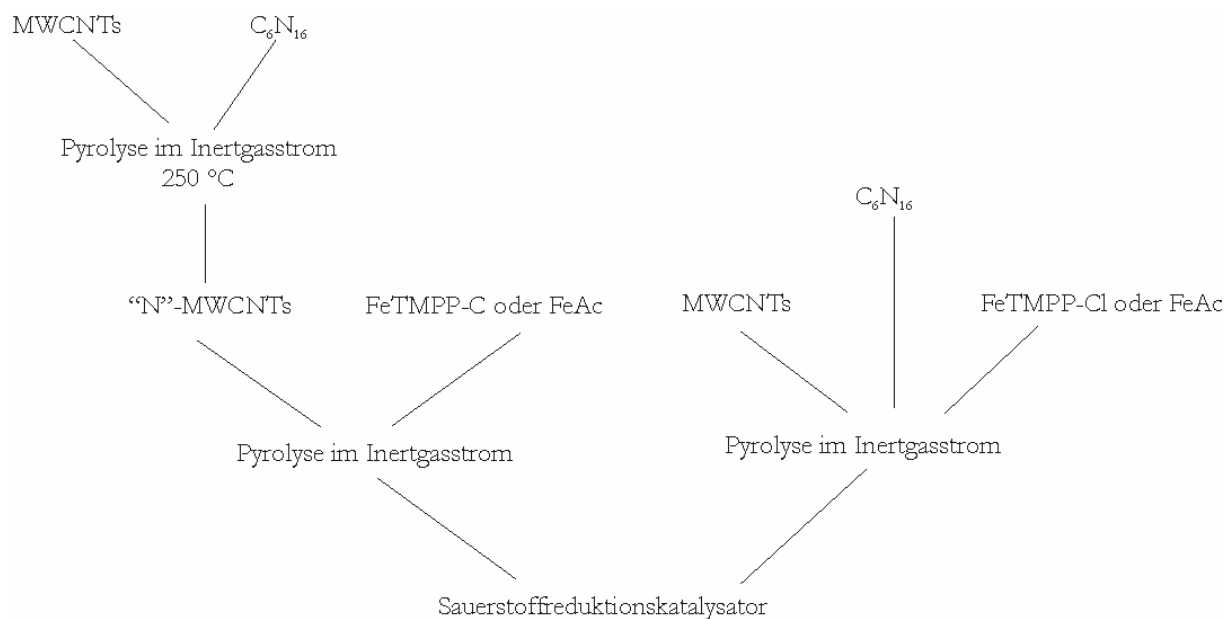


Abbildung 5-31 Präparationsmethoden zur Synthese von Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von MWCNTs, C_6N_{16} und FeAc (links: Zwei-Schritt-Synthese, rechts: Ein-Schritt-Synthese).

Die Ergebnisse zeigen, dass die nach der Zwei-Schritt-Synthese hergestellten Katalysatoren eine höhere Sauerstoffreduktionsaktivität aufweisen, als die nach der Ein-Schritt-Methode präparierten (Abbildung 5-32). Für das untersuchte Katalysatorsystem auf Basis von C_6N_{16} , MWCNTs und FeTMPP-Cl erscheint es in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsaktivität daher sinnvoll die MWCNTs erst mit Stickstoff vorzubehandeln und die Modifizierung mit den Eisen-Stickstoff-Zentren in einem zweiten Schritt anzuschließen, als die gesamte Synthese in einem Schritt durchzuführen. Ähnliche Ergebnisse finden sich auch in der Literatur.¹⁷⁴

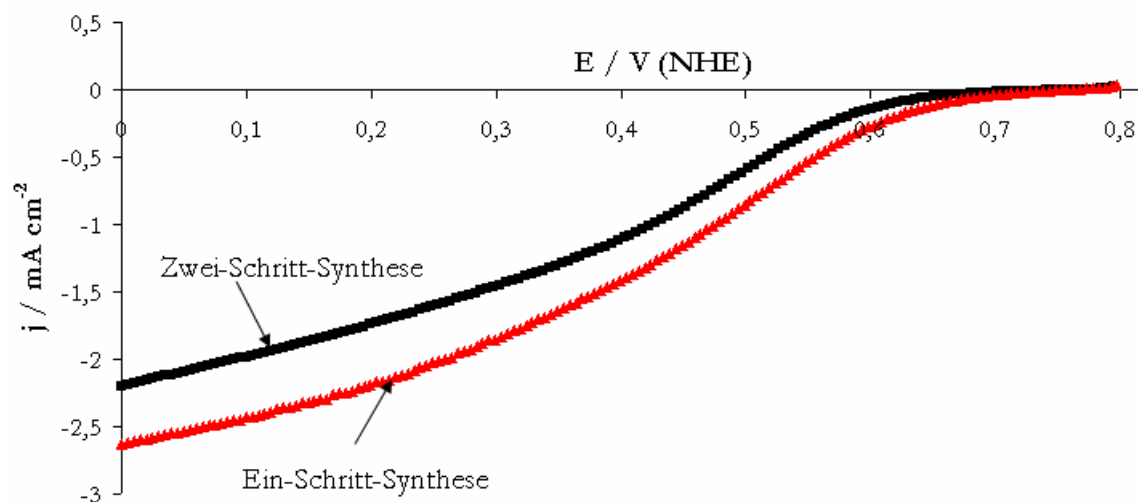


Abbildung 5-32 Polarisationskurven von mit C_6N_{16} (5 mg, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h) vorbehandelten und mit FeTMPP-Cl imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs in Abhängigkeit von der jeweiligen Präparationsmethode (mit Sauerstoff gespülte $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s , Datenaufnahmeintervall: 5 mV , RT, $w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ar, 1 h, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

b) Eisenacetat (Stickstofffreie Eisenverbindung)

Als Eisen-Quelle diente in den bisherigen Versuchen ausschließlich der FeTMPP-Cl-Komplex, der auf Grund seiner zentralen FeN_4 -Einheit sowohl Eisen- als auch Stickstoff-Quelle ist. Um die Rolle des C_6N_{16} als mögliche Stickstoff-Quelle genauer zu untersuchen, erfolgte die Imprägnierung der mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs im Folgenden mit einer stickstofffreien Eisenverbindung. Die grundlegenden Synthesebausteine für den Sauerstoffreduktionskatalysator waren somit C_6N_{16} als Stickstoff-Quelle, Eisenacetat als Eisenverbindung, MWCNTs als Kohlenstoffmaterial sowie die abschließende Pyrolyse im Inertgasstrom.

An Hand der in Abbildung 5-33 dargestellten Polarisationskurven wird deutlich, dass die Imprägnierung der mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs mit Eisenacetat zu höheren Sauerstoffreduktionsaktivitäten führt (Onset-Potenzial: 0,3 V (NHE)) als die Imprägnierung von unbehandelten MWCNTs (Onset-Potenzial: 0,1 V (NHE)).

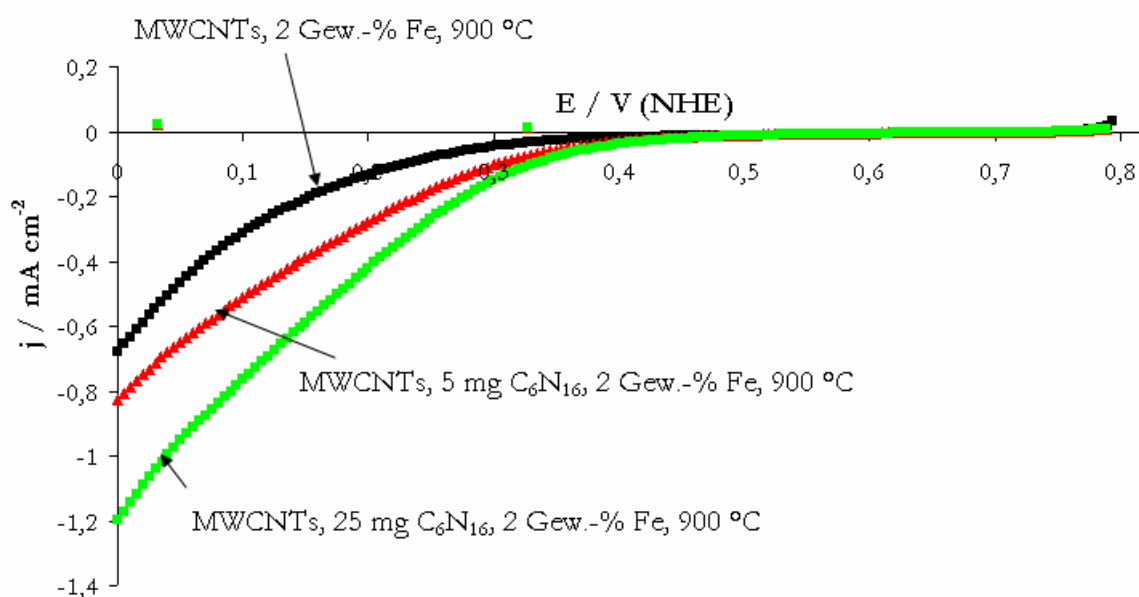


Abbildung 5-33 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit verschiedenen C_6N_{16} -Mengen (5 bzw. 25 mg, 250 °C, 1 h Ar) auf eine Imprägnierung mit FeAc und abschließende Pyrolyse (In mit Sauerstoff gespülter 0,5 M H_2SO_4 aufgenommenen Polarisationskurven, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 900 °C, Ar, 1 h, U(Elektrode): 1600 rpm).

Es zeigt sich zudem, dass die Sauerstoffreduktionsaktivität durch Erhöhung der eingesetzten C_6N_{16} -Menge von 5 auf 25 mg gesteigert werden kann. Während das Onset-Potenzial für beide C_6N_{16} -Mengen mit ca. 0,3 V (NHE) ähnlich ist, führt die höhere C_6N_{16} -Menge bei gleichem Potenzial zu höheren Stromdichten. Da die mit 5 bzw. 25 mg C_6N_{16} imprägnierte Nanotubes

ohne eine anschließende Imprägnierung mit Eisen-Zentren im Vergleich zu den unmodifizierten Nanotubes keinen signifikanten Aktivitätsanstieg ergaben (vgl. Abbildung 5-28, Seite 116), kann die beobachtete Aktivitätszunahme nach der Imprägnierung mit Eisenacetat nur auf das jeweils eingebrachte Eisen und die abschließende Temperaturbehandlung zurückgeführt werden.

Ausgehend von den mit 25 mg C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs wurden weitere Einflussfaktoren auf die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit C_6N_{16} vorbehandelten und mit Eisenacetat imprägnierten MWCNTs untersucht.

i) Einfluss der Zersetzungstemperatur des Eisenacetats

Wie der Vergleich der beiden Polarisationskurven in Abbildung 5-34 auf Seite 122 zeigt, führt die Pyrolyse der mit Eisenacetat imprägnierten MWCNTs bei 900 °C zu einer höheren Sauerstoffreduktionsaktivität als die analoge Pyrolyse bei 500 °C. Dies steht im genauen Gegensatz zu den mit FeTMPP-Cl-imprägnierten MWCNTs für die die Pyrolyse bei 850 °C im Allgemeinen zu niedrigeren Aktivitäten führte als die analoge Pyrolyse bei 550 bzw. 650 °C.

Diese Diskrepanz lässt sich unter Annahme eines Aktivzentrums mit Übergangsmetall erklären: *Dodelet et al.* postulierten, dass das Verhältnis der als FeN_2/C - und FeN_4/C postulierten Aktivzentren von der eingesetzten Eisenverbindung abhängt.⁷³ So lag der maximale Anteil des für die Sauerstoffreduktion aktiveren FeN_2/C -Aktivzentrums für Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C, während dieses Maximum für FeTMPP-Cl-basierte Katalysatoren schon bei 650 °C lag. Dies bedeutet, dass für Katalysatoren auf Basis von FeTMPP-Cl eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur über 650 °C eine Abnahme des aktiveren FeN_2/C -Aktivzentrums im Verhältnis beider Aktivzentren zur Folge hat, was zu einer verringerten Sauerstoffreduktionsaktivität für Pyrolysetemperaturen ≥ 650 °C führt. Umgekehrt führen höhere Pyrolysetemperaturen für Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat zu einer Erhöhung des Anteils des FeN_2/C -Aktivzentrums, weshalb die Sauerstoffreduktionsaktivität mit zunehmender Pyrolysetemperatur steigt.

Am Beispiel der bei 500 °C behandelten Eisenacetat/ C_6N_{16} -MWCNTs-Katalysatoren wurde der Einfluss der eingesetzten C_6N_{16} -Menge auf die Sauerstoffreduktionsaktivität untersucht. Hierzu wurde der entsprechende Katalysator vor der abschließenden Pyrolyse mit 10 mg reinem C_6N_{16} vermengt und im Inertgas bei 500 °C behandelt. Wie die Ergebnisse in Abbildung 5-34 auf Seite 122 zeigen, führt diese Art der Präparation zu einem signifikanten Aktivitätsanstieg. Neben einer Erhöhung des Onset-Potenzials von 0,3 auf 0,4 V (NHE), ändert sich auch der gesamte Kurvenverlauf. Ohne die Extra-Zugabe verläuft die Sauerstoffreduktion im gesamten Potenzial-Bereich überwiegend kinetisch kontrolliert, d.h. der Reduktionsstrom steigt mit abnehmendem

Potenzial stetig an. Anders verhält sich der Verlauf der Polarisationskurve für den Katalysator, bei dem C_6N_{16} zusätzlich hinzugegeben wurde. Hier wird ein annähernd S-förmiger Verlauf der Polarisationskurve beobachtet, d.h. die Reaktion verläuft für hohe Potenziale überwiegend kinetisch kontrolliert ab (0,4 bis 0,2 V (NHE)). Für Potenziale $< 0,2$ V (NHE) deutet sich ein Übergang in den überwiegend diffusionskontrollierten Bereich an. Das bedeutet dass diese Katalysatoren deutlich aktiver bezüglich der Sauerstoffreduktion sind, da sie soviel Sauerstoff reduzieren, dass der Transport des Sauerstoffs durch die Grenzschicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion wird.

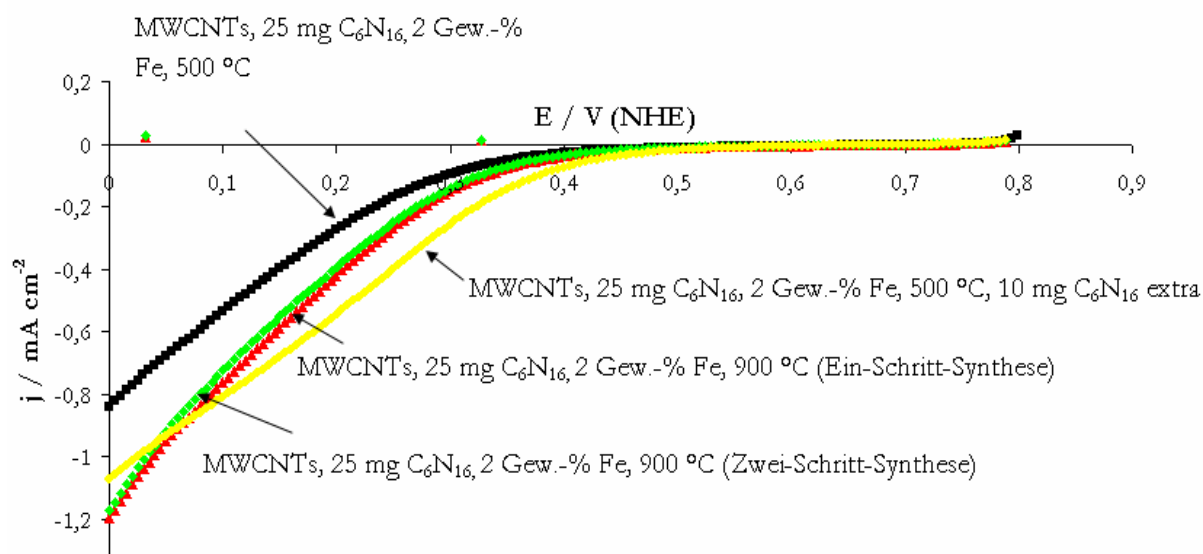


Abbildung 5-34 Einfluss von Pyrolysetemperatur und Präparationsreihenfolge auf die Polarisationskurven von mit FeAc imprägnierten und pyrolysierten C_6N_{16} -MWCNTs (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, T_{pyr} : 500 und 900 °C, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

ii) Einfluss der Präparationsmethode

Analog den Versuchen mit FeTMPP-Cl wurde auch für die Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat der Einfluss der Präparationsmethode (Ein-Schritt- und Zwei-Schritt-Synthese, vgl. Abbildung 5-31 auf Seite 119) auf die Sauerstoffreduktionsaktivität untersucht. Für beide Präparationsmethoden ergeben sich ähnliche Verläufe der Polarisationskurve und damit auch ähnliche Reduktionsaktivitäten (Abbildung 5-34). Auch dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu FeTMPP-Cl basierten Katalysatoren, wonach die nach der Zwei-Schritt-Synthese präparierten Katalysatoren eine deutlich höhere Sauerstoffreduktionsaktivität aufwiesen als die nach der Ein-Schritt-Methode präparierten. Wie lässt sich dieser Unterschied begründen? Möglicherweise durch verschiedene Rollen des Stickstoffs in den Katalysatoren auf Basis beider Eisenverbindungen. Eisenacetat enthält keinen Stickstoff, d.h. der aus dem C_6N_{16} kommende Stickstoff wird unter der

Annahme der Bildung aktiver Eisen-Stickstoff-Zentren als Bindungspartner des Eisens verwendet. Während im Porphyrin die zentrale Eisen-Stickstoff-Struktur bereits vorhanden ist, muss sie im Falle der Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat erst gebildet werden, so dass die mit zunehmender C_6N_{16} -Menge steigende Reduktionsaktivität auf die zunehmende Bildung von reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren zurückzuführen ist.

Anders verhalten sich die Katalysatoren auf Basis des FeTMPP-Cl. Das Eisenporphyrin besitzt durch seine FeN_4 -Grundstruktur von vornherein aktive Eisen-Stickstoff-Zentren. Es ist daher anzunehmen, dass der durch die C_6N_{16} -Modifizierung eingebrachte Stickstoff im Gegensatz zu den Katalysatoren auf Basis von Eisenacetat nicht zur Bildung von aktiven Eisen-Stickstoff-Zentren verwendet wird, sondern hauptsächlich in die Nanotubes-Struktur eingebaut wird, obwohl dies noch nicht durch entsprechende Charakterisierungen bestätigt wurde. Diese Stickstoff-Dotierung führt dann zu Modifizierungen in der Nanotubes-Struktur, die die nachfolgende Anlagerung des Eisenporphyrins erleichtert, weshalb die Präparation der Katalysatoren nach der Zwei-Schritt-Synthese zu deutlich höheren Sauerstoffreduktionsaktivitäten führt als die analoge Ein-Schritt-Synthese. Nimmt man an, dass der Stickstoff in die Nanotubes-Struktur eingebaut wird, so lässt sich dadurch erklären, warum die Aktivität der Katalysatoren auf Basis von FeTMPP-Cl in Abhängigkeit von der eingesetzten C_6N_{16} -Menge ein Maximum durchläuft und für höhere C_6N_{16} -Mengen wieder abfällt (vgl. Ergebnisse in Abschnitt 5.2.4.1).

Unabhängig von der eingesetzten Eisenverbindung führt die Imprägnierung der mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs zu einer höheren Sauerstoffreduktionsaktivität als die analoge Imprägnierung der unmodifizierten MWCNTs (Abbildung 5-35, Seite 124). Im Vergleich beider Eisenverbindungen führt - analog der Imprägnierung der unmodifizierten MWCNTs (vgl. Abschnitt 5.2.1) - die Imprägnierung der mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs mit Eisenporphyrin zu deutlich höheren Sauerstoffreduktionsaktivitäten als die analoge Imprägnierung mit Eisenacetat

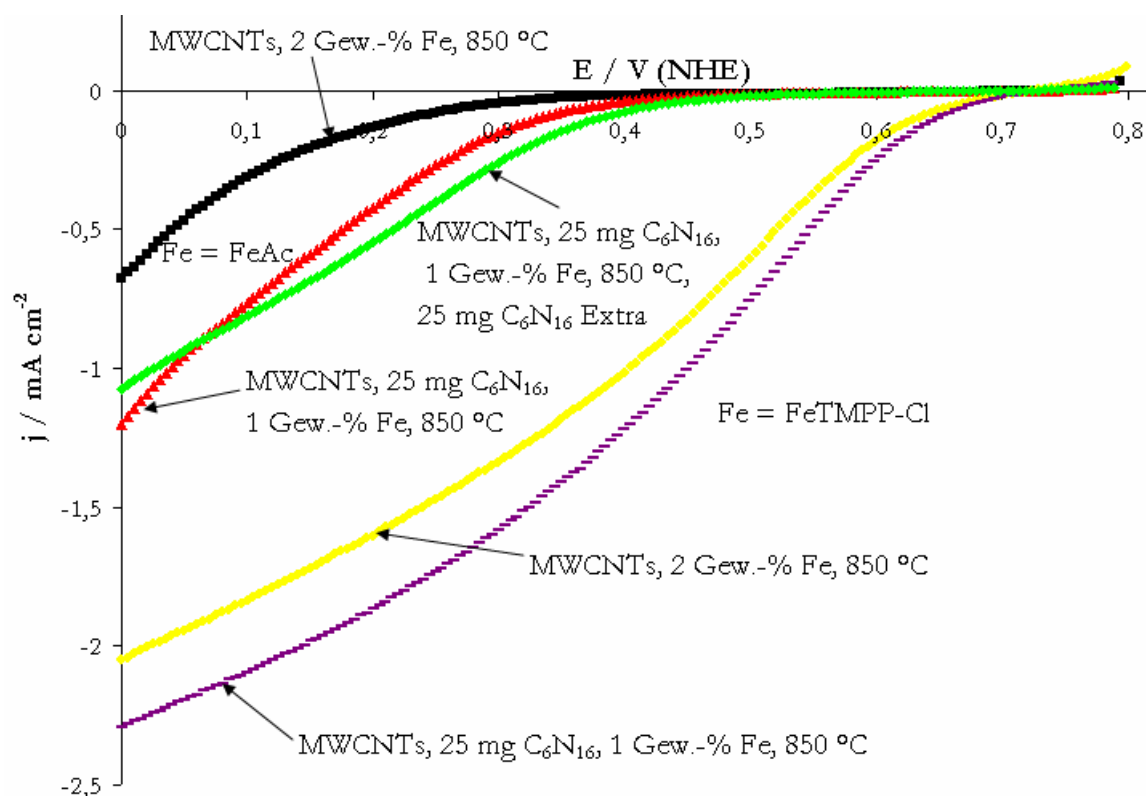


Abbildung 5-35 Polarisationskurven von mit Eisen-Zentren modifizierten C₆N₁₆-MWCNTs in Abhängigkeit von der eingesetzten Eisenverbindung (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, U(Elektrode): 1600 rpm, w(Fe): 1 Gew.-%).

5.2.5 Einfluss von Haltezeit und Aufheizrate während der Pyrolyse

Es wurde der Einfluss von Aufheizrate (Standard 9 K/min, Variation auf 4,5 K/min) und Haltezeit (Standard: 60 min, Variation auf 30 und 120 min) auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von mit FeTMPP-Cl imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs untersucht. Die Zyklovoltammogramme in Abbildung 5-36, Seite 125 zeigen, dass sich alleine eine Verdopplung der Haltezeit auf den CV-Verlauf auswirkt und zu einer im Vergleich zu den anderen Verläufen Verringerung des kapazitiven Stromes führt. Sowohl eine Halbierung der Haltezeit als auch eine Halbierung der Aufheizrate dagegen haben keinen Einfluss auf den kapazitiven Strom und die elektrochemisch aktive Oberfläche der Katalysatoren.

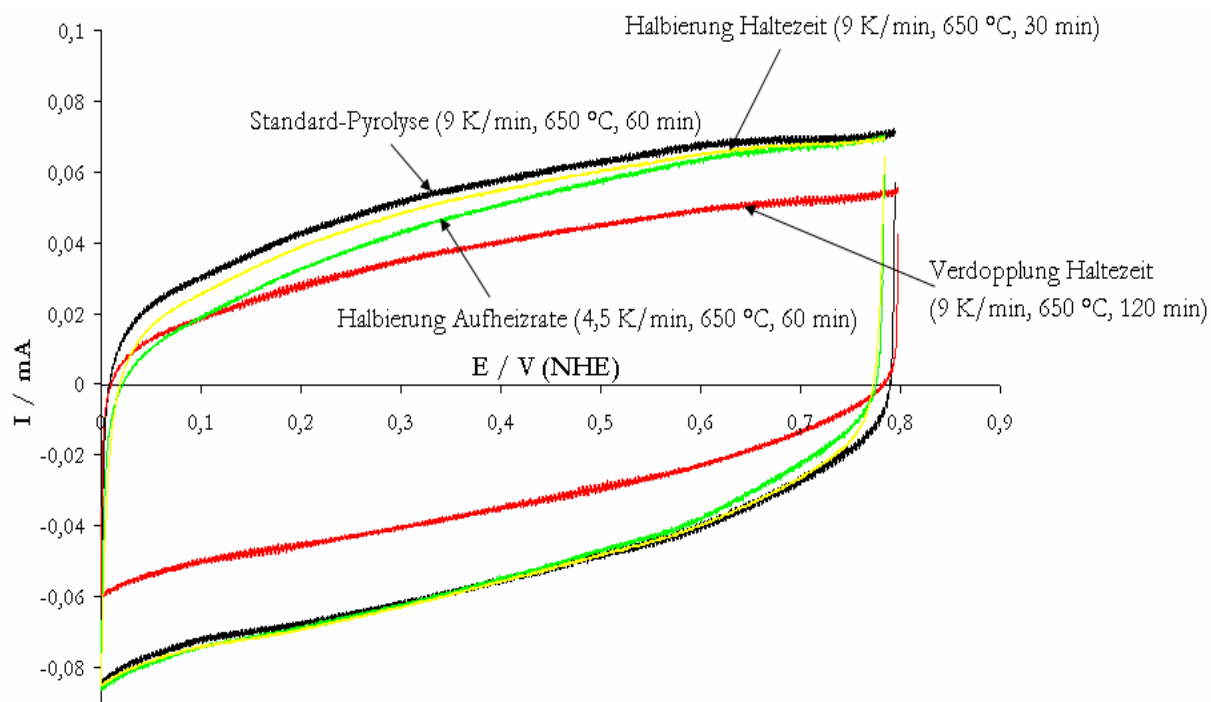


Abbildung 5-36 Einfluss von Haltezeit und Aufheizrate während der Pyrolyse auf das Zyklovoltammogramm von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, T_{pyr}: 650 °C, 1 h).

Auch der Einfluss von Aufheizrate und Haltezeit auf die jeweiligen Sauerstoffreduktionsaktivität ist als nur gering zu betrachten (Abbildung 5-37, Seite 126). So liegen die Werte für die kinetische Stromdichte in einem Bereich zwischen 0,50 und 0,52 mAcm⁻². Ausnahme bildet eine Verdopplung der Haltezeit, die einen geringfügig höheren kinetischen Strom zur Folge hat (0,58 mAcm⁻²). Grund hierfür ist möglicherweise eine Entfernung von amorphem Kohlenstoff (vgl. Abschnitt 5.2.3.2) oder eine Entfernung von sauerstoffhaltigen Gruppen, die von vornherein in MWCNTs vorhanden sind (vgl. Tabelle 5-3 auf Seite 98). *Compton et al.* konnten zeigen, dass die Sauerstoffgruppen bevorzugt an den für die Sauerstoffreduktion aktiven Kantenplätze der Graphitschicht gebildet werden und den Elektronentransfer zum Aktivzentrum hin erschweren, so dass ihre Entfernung zu einer höheren Sauerstoffreduktionsaktivität führt.¹²⁶⁻¹²⁹

Auch der Einfluss von Aufheizrate und Haltezeit auf die Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion ist gering. Die Zahl der durchschnittlich übertragenen Elektronen variiert nur in einem Bereich zwischen 3,0 und 3,3. Zusammenfassend lässt sich daher festhalten, dass die untersuchten Pyrolyseparameter wie Haltezeit und Aufheizrate nur einen geringfügigen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs ausüben. Dagegen stellte z.B. *Wiesener et. al* die Wichtigkeit dieser Parameter für die Aktivität

heraus.¹⁷⁵ Die Gruppe arbeitete jedoch mit einem Katalysator auf Basis eines anderen Übergangsmetalls (Cobalt) sowie längeren Haltezeit-Variationen (bis zu 5 h).

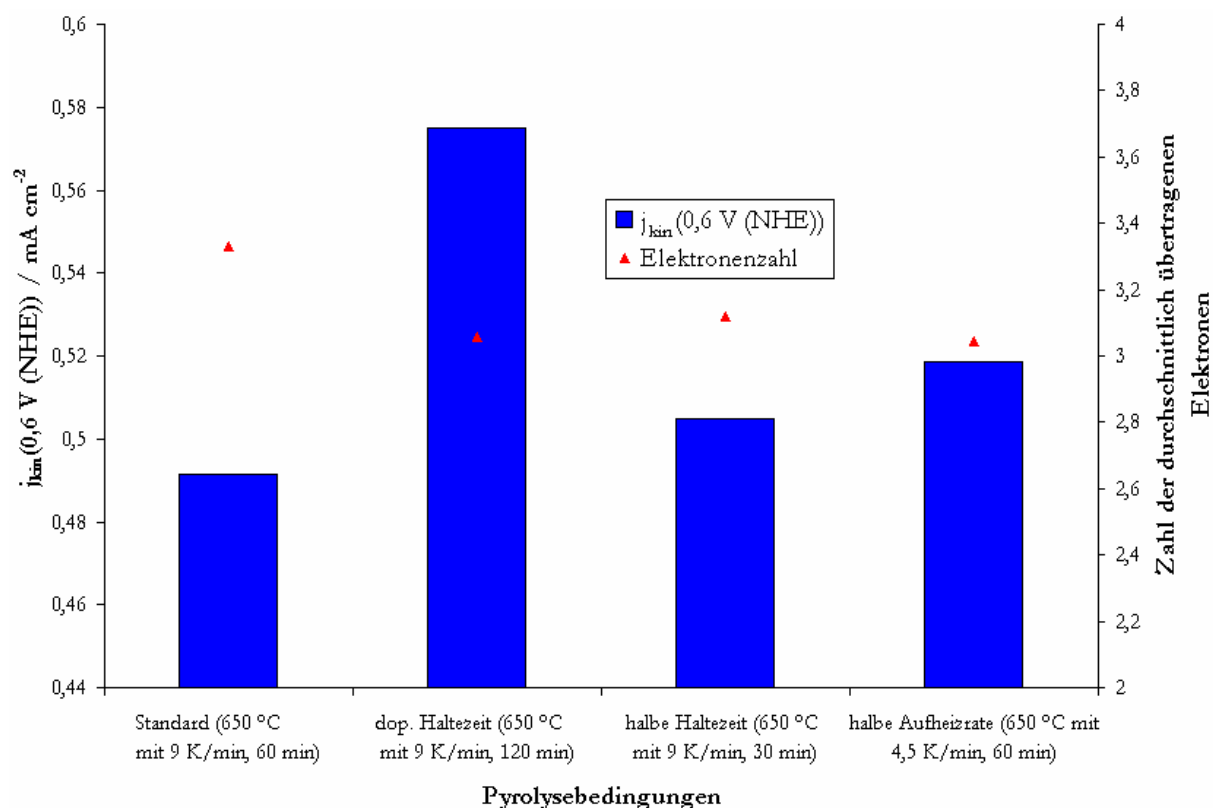


Abbildung 5-37 Einfluss von Haltezeit und Aufheizrate auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs(w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 °C, Ar, 1 h).

Ein zusätzlich untersuchter Einflussparameter auf die Sauerstoffreduktionsaktivität war die Gasatmosphäre während der Pyrolyse. Mit FeTMPP-Cl imprägnierte MWCNTs wurde hierbei in verschiedenen Gasatmosphären pyrolysiert. Neben Argon erfolgte die Pyrolyse zudem in Stickstoff und unter reduzierenden Bedingungen im Wasserstoffstrom. Die dabei bestimmten kinetischen Ströme zeigen einen klaren Einfluss der Pyrolyseatmosphäre auf die jeweilige Sauerstoffreduktionsaktivität. Demgemäß nehmen die Aktivität und die Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion in der Reihenfolge $\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{H}_2$ zu (Abbildung 5-38, Seite 127).

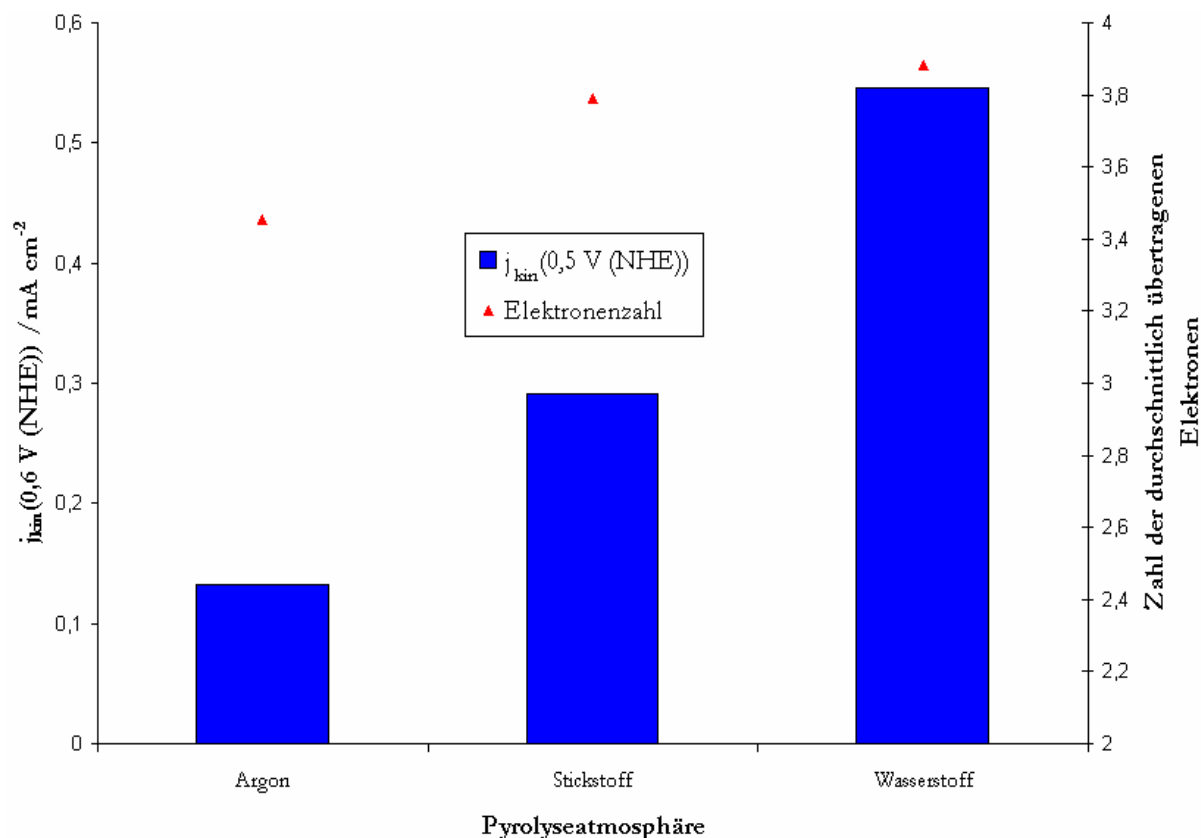


Abbildung 5-38 Einfluss der Pyrolyseatmosphäre auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion von mit 1 Gew.-%Fe imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 °C, Ar, 1 h).

Im Falle der Pyrolyse im Wasserstoffstrom ist die höhere Aktivität wahrscheinlich auf die Entfernung der sauerstoffhaltigen Gruppen an den aktiven Kantenplätzen der Graphitschicht zurückzuführen, was zu einer Verbesserung des Elektronentransfers zum aktiven Zentrum führt.¹²⁶⁻¹²⁹ Dagegen ist die Ursache der Aktivitätssteigerung im Falle der Pyrolyse im Stickstoffstrom unklar. Es ist jedoch denkbar, dass durch die Pyrolyse im Stickstoffstrom die Bildung des FeN_2/C -Aktivzentrums bevorzugt ist, wie es z.B. von *Medard et al.* vermutet wird.⁸⁰ Dadurch würde sich der Anteil dieses Aktivzentrums im Vergleich zu den unmodifizierten Nanotubes erhöhen, was die höhere Aktivität und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion erklären würde.

5.2.6 Untersuchung einer alternativen Präparationsmethode auf Basis der elektrochemisch induzierten Pulsabscheidung

In der standardmäßigen Elektrodenpräparation wurden MWCNTs mit einer Eisen-Stickstoff-Verbindung modifiziert und im Inertgasstrom pyrolysiert. Der pulverförmige Katalysator wurde anschließend suspendiert und auf eine Elektrode aufgetropft. Alternativ wird im Folgenden eine

Elektrodenpräparation vorgestellt, die die Synthese und Aufbringung des Katalysators auf die Elektrode miteinander kombiniert und ein schrittweises Aufbauen des Katalysators direkt auf der Elektrode ermöglicht (bottom-up-Synthese). Die Präparationsmethode bestand aus drei Schritten (Abbildung 5-39):

- 1) Auftropfen einer MWCNTs-Suspension auf die Elektrode
- 2) Modifizierung der aufgetropften MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren unter Verwendung der elektrochemischen Polymerisierung
- 3) Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom

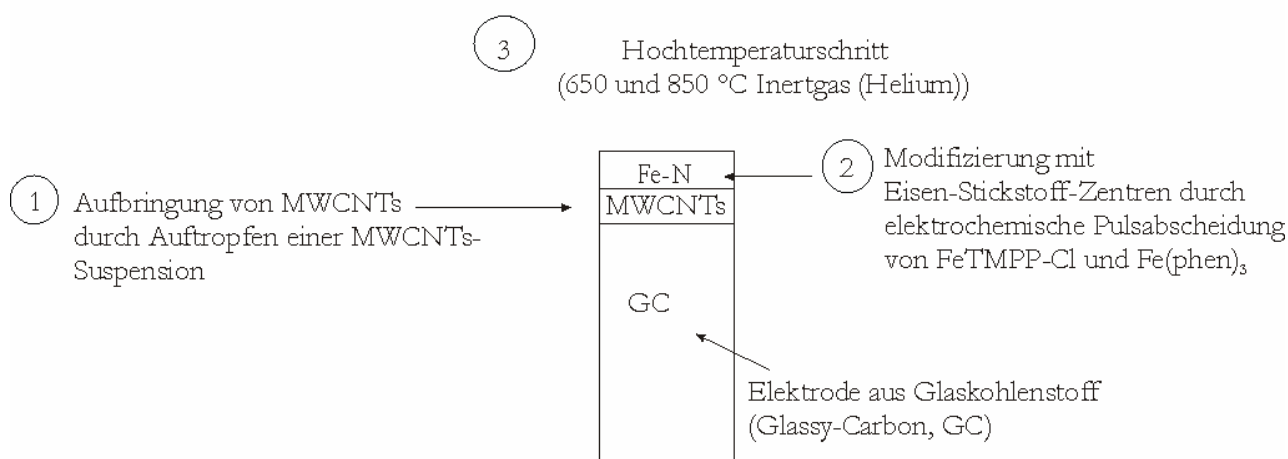


Abbildung 5-39 Schrittweiser Aufbau von Sauerstoffreduktionskatalysatoren direkt auf der Elektrode.

Der entscheidende Schritt in der Synthese ist die Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren mittels der elektrochemisch induzierten Pulsabscheidung. Diese bietet gegenüber einer einfachen Imprägnierung den Vorteil, dass sie nur an Stellen erfolgt, die elektrisch leitend an die Elektrode angebunden sind. Im Folgenden wurde untersucht, ob die Synthese des Katalysators direkt auf der Elektrode möglich ist und ob eine Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren mittels Pulsabscheidung eine alternative Methode zur herkömmlich verwendeten, wässrigen Imprägnierungsmethode darstellt. Dazu wurden die schrittweise hergestellten Katalysatoren im letzten Abschnitt dieses Kapitels mit nasschemisch präparierten Imprägnierungskatalysatoren verglichen.

5.2.6.1 Elektrochemische Polymerisierung/Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren

Für die Untersuchungen wurden mit FeTMPP-Cl und Fe(phen)₃ zwei Eisen-Stickstoff-Verbindungen verwendet.

1) FeTMPP-Cl als Eisen-Stickstoff-Verbindung

Abbildung 5-40 zeigt das Zykovoltammogramm von MWCNTs vor und nach der elektrochemischen Pulsabscheidung von FeTMPP-Cl. Wie hieraus zu erkennen ist, weisen die MWCNTs nach der Pulsabscheidung des Porphyrins deutlich erkennbare Redox-Peaks bei 0,1, 0,6 und 0,9 V (RHE) auf. Da unmodifizierte MWCNTs einen annähernd strukturlosen Verlauf aufweisen, können die Redoxpeaks nur auf das elektrochemische Verhalten des Porphyrins zurückgeführt werden. Bestätigt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die Redoxpeaks nach der Temperaturbehandlung – in deren Verlauf das Porphyringerüst weitestgehend zerstört wird – nicht mehr zu sehen sind. Zudem weist das Zykovoltammogramm des reinen Porphyrinkomplex ähnliche Peaks bei 0,6 und 0,9 V (RHE) auf, wie die mit FeTMPP-Cl elektrochemisch modifizierten MWCNTs (vgl. Abbildung 4-4, Seite 64). Ob die auftretenden Peaks auf das Redoxverhalten des Eisens oder des Porphyrinrings selbst zurückzuführen sind, kann hieraus nicht abgeleitet werden. Unabhängig davon zeigt das Auftreten der Peaks jedoch deutlich, dass sich das Eisenporphyrin auf den Nanotubes abgeschieden hat.

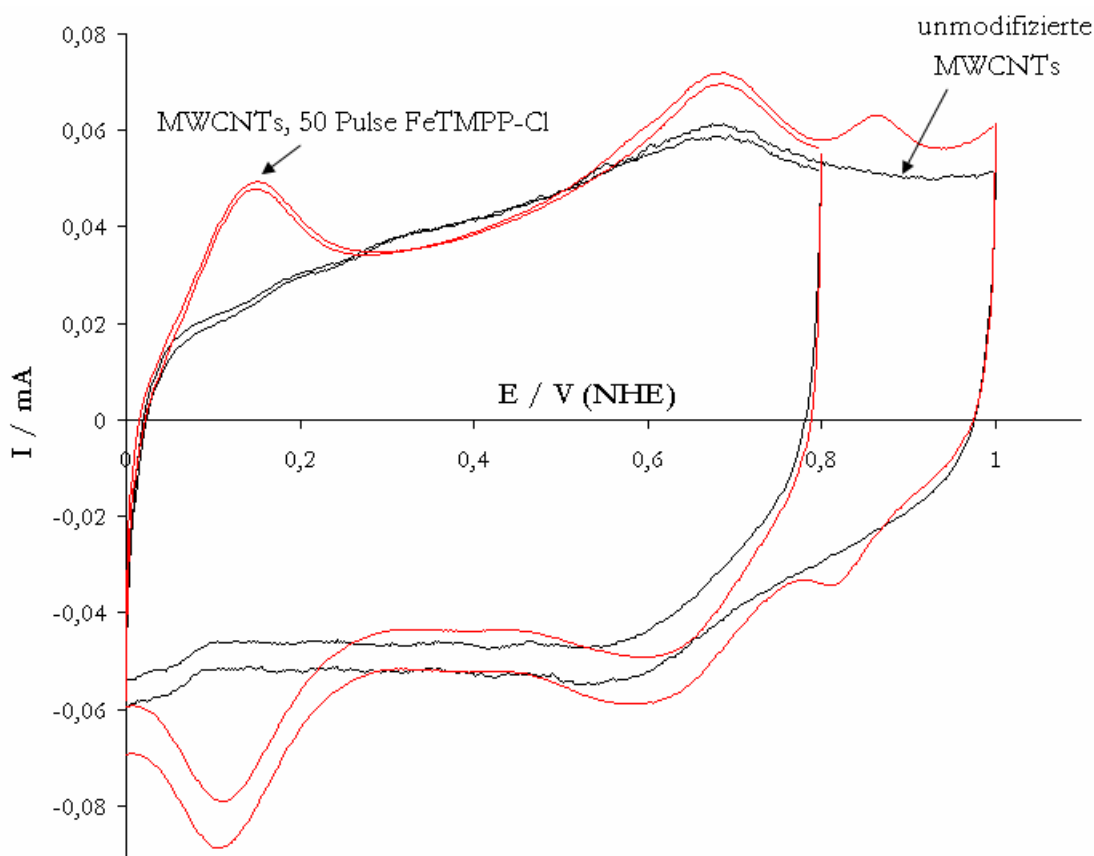


Abbildung 5-40 Zykovoltammogramme für unmodifizierte MWCNTs sowie für MWCNTs nach der elektrochemischen Abscheidung von FeTMPP-Cl für zwei verschiedene Potenzialgrenzen (0,8 und 1,0 V (RHE)) (mit Argon gesättigte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,2 mV, RT, 50 Wiederholungen der Pulssequenz).

Die erfolgreiche Modifizierung der MWCNTs mit dem Eisenporphyrin und damit verbunden mit Eisen-Stickstoff-Zentren mittels der Pulsabscheidung zeigt sich auch in der im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs deutlich gestiegenen Sauerstoffreduktionsaktivität (Abbildung 5-41).

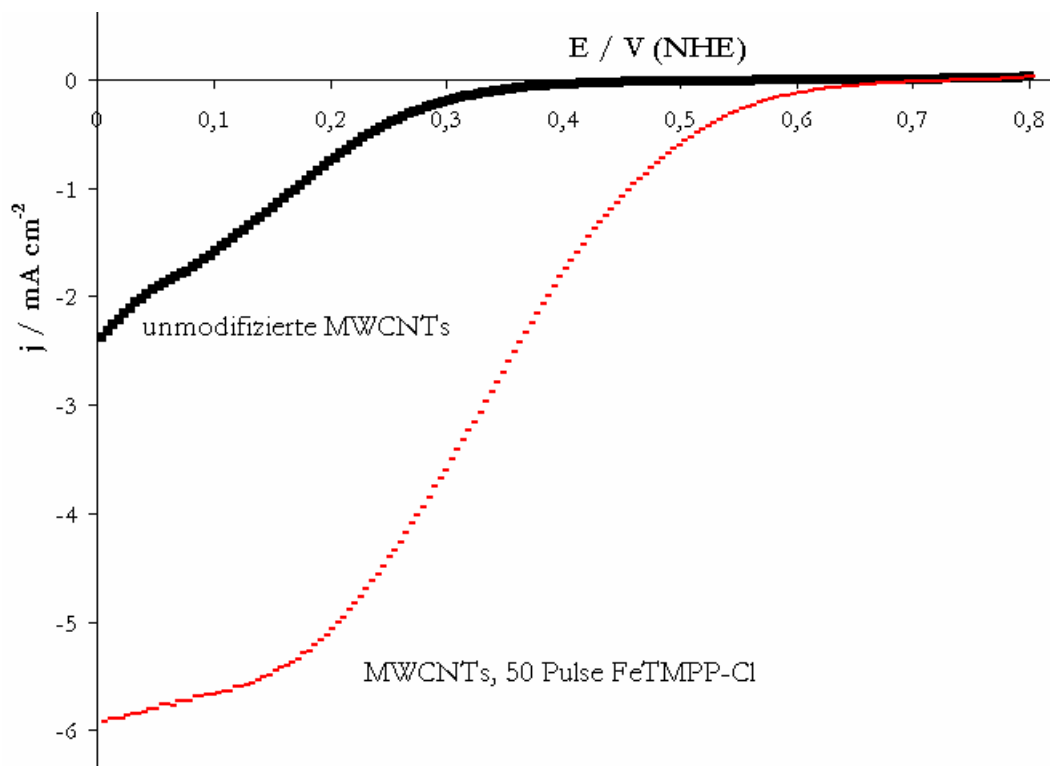


Abbildung 5-41 Polarisationskurven von MWCNTs vor und nach der Abscheidung von 50 Pulsen FeTMPPP-Cl (mit Sauerstoff gespülte 0.5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, U(Elektrode): 1600 rpm).

Der Einfluss der Wiederholungen der Pulssequenz (Pulszahl) auf die Sauerstoffreduktionsaktivität ist in Abbildung 5-42, Seite 131 dargestellt. Zunächst steigt die Aktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs in Abhängigkeit von der Pulszahl von 10 über 20 und 30 an, erreicht für 30 Pulse ein Maximum und fällt dann für 40 und 50 Pulse wieder ab. Hieraus ergibt sich eine optimale Pulszahl für die Abscheidung des Eisenporphyrins von 30. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es eine optimale Dicke des abgeschiedenen Porphyrinfilms gibt. Wird die Dicke des Films zu groß, wird der Elektronenübergang durch den Film erschwert, so dass die Sauerstoffreduktionsaktivität für höhere Pulszahlen und größere Filmdicken abnimmt.

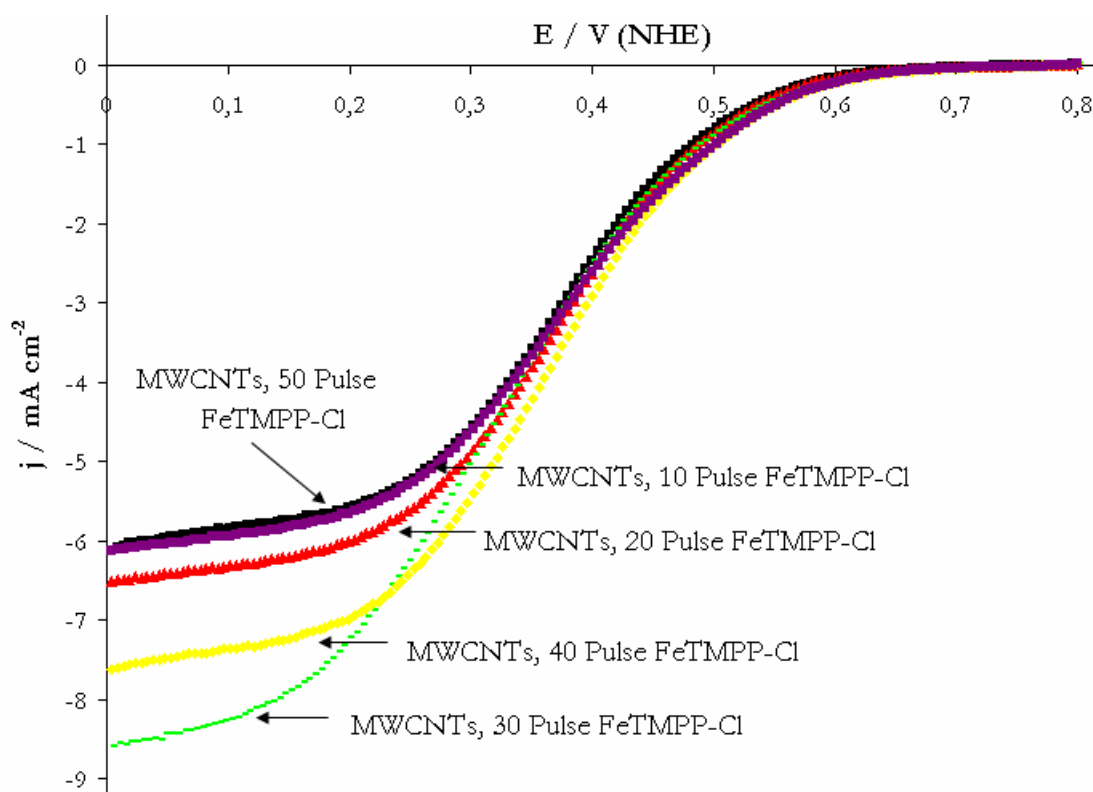


Abbildung 5-42 Polarisationkurven für MWCNTs nach der Abscheidung von FeTMPP-Cl in Abhängigkeit von der Pulszahl (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr}: 550 °C, U(Elektrode): 1600 rpm)

2) Fe(phen)₃ als Eisen-Stickstoff-Verbindung

Neben FeTMPP-Cl wurde mit Fe(phen)₃ eine weitere Eisen-Stickstoff-Verbindung für die Pulsabscheidung eingesetzt. Die Modifizierung von Nanotubes mit Fe(phen)₃ ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden, so dass nach der erfolgreichen Modifizierung mit dem Porphyrin untersucht wurde, ob sich das Fe(phen)₃ in analoger Weise auf MWCNTs abscheiden lässt. Im Vergleich zum Eisenporphyrin stellt das Fe(phen)₃ eine kostengünstigere Alternative dar, so dass sein Einsatz als Eisen-Stickstoff-Verbindung in der Synthese aktiver Sauerstoffreduktionskatalysatoren vorteilhaft wäre.

Die Zyklovoltammogramme zeigen für alle mit Eisenphenanthrolin elektrochemisch modifizierten MWCNTs den charakteristischen Redox-Peak des Fe(phen)₃ bei 0,65 V (NHE), was auf eine erfolgreiche Modifizierung der MWCNTs schließen lässt (Abbildung 5-43 auf Seite 132). Unabhängig von der Pulszahl erweisen sich alle mit Phenanthrolin modifizierten MWCNTs in Bezug auf die Sauerstoffreduktion aktiver als die unmodifizierten MWCNTs, wobei die mit 45 Pulsen modifizierten MWCNTs in Bezug auf die Sauerstoffreduktion am aktivsten sind (Abbildung 5-44, Seite 132).

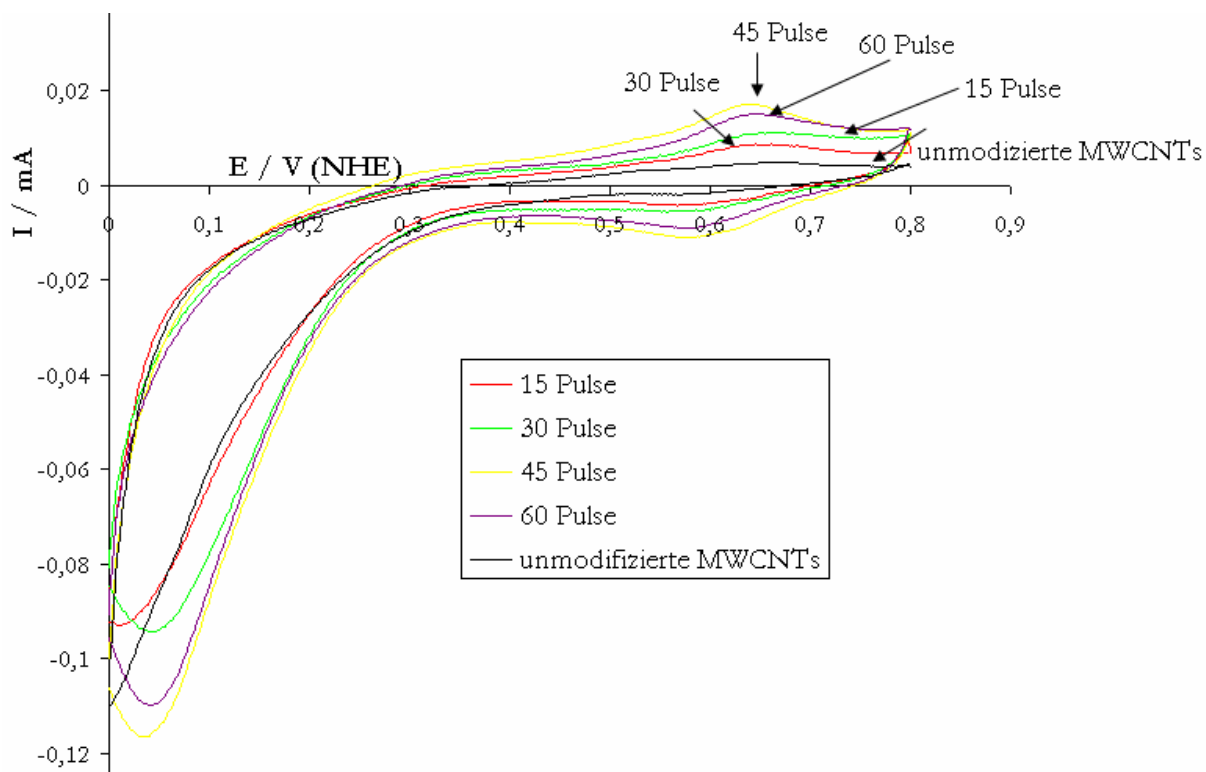


Abbildung 5-43 Zyklovoltammogramme für unmodifizierte MWCNTs sowie für MWCNTs nach der Abscheidung von Fe(phen)_3 (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%).

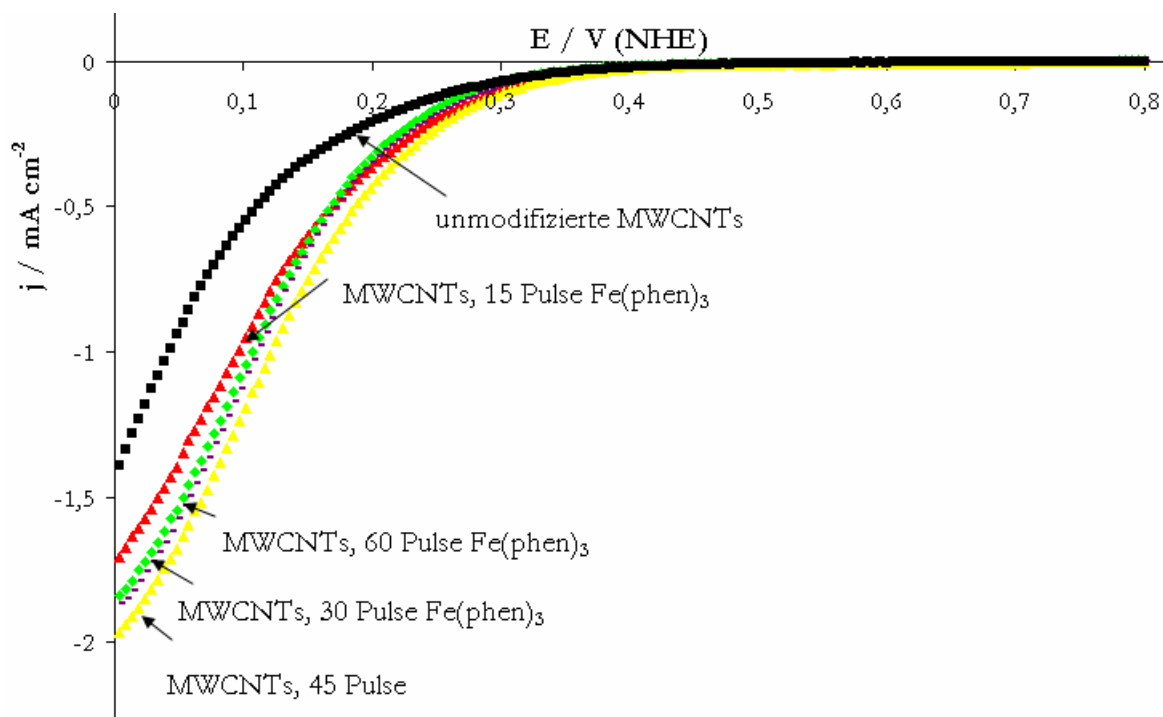


Abbildung 5-44 Polarisationsskannen für unmodifizierte MWCNTs sowie für MWCNTs nach der Abscheidung von Fe(phen)_3 (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

5.2.6.2 Pyrolyse der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

Der abschließende Schritt in der Katalysatorsynthese ist die Temperaturbehandlung der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs bei 650 und 850 °C im Heliumstrom. Dies führt zu charakteristischen Änderungen im elektrochemischen Verhalten der Katalysatoren. Für die mit FeTMPP-Cl elektrochemisch modifizierten MWCNTs nimmt der kapazitive Strom und damit die elektrochemisch zugängliche Oberfläche der Katalysatoren durch die Temperaturbehandlung stark ab (Abbildung 5-45). Zudem verschwinden die charakteristischen Redox-Peaks bei 0,65 und 0,8 V (NHE).

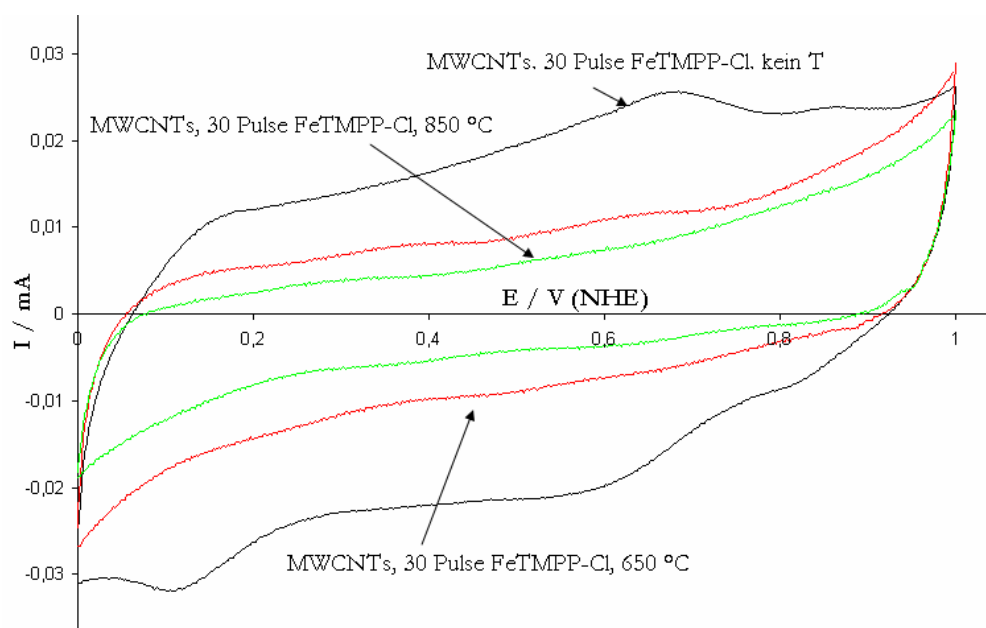


Abbildung 5-45 Einfluss der Temperatur auf die Pyrolyse von MWCNTs nach der Abscheidung von FeTMPP-Cl (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr}: 650 und 850 °C, He, 1 h).

Die Ergebnisse in Abbildung 5-46 auf Seite 134 zeigen weiter, dass die Sauerstoffreduktionsaktivität durch die Temperaturbehandlung ansteigt. Das Onset-Potenzial für die Sauerstoffreduktion erhöht sich von vorher 0,6 auf 0,8 V (NHE) nach der Temperaturbehandlung. Gleiches gilt ebenso für die detektierte Stromstärke, die für jedes Potenzial in den temperaturbehandelten Katalysatoren höher ist. (Abbildung 5-46). Die Polarisationskurven für die bei 650 und 850 °C pyrolysierten Katalysatoren verlaufen annähernd identisch, so dass die Pyrolysetemperatur keinen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsaktivität hat (Abbildung 5-46, Seite 134). Dies ist mit Hinblick auf die bisherigen Ergebnisse überraschend. So zeigten die Untersuchungen zum Einfluss der Pyrolysetemperatur an Imprägnierungskatalysatoren einen deutlichen Abfall der Aktivität bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 650 auf 850 °C.

Damit einher ging eine deutliche Erniedrigung des kapazitiven Stromes und der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche. Werden dagegen die Zyklovoltammogramme für die nach der Pulsmethode modifizierten Nanotubes für beide Pyrolysetemperaturen betrachtet, so ist der Verlust an elektrochemischer Oberfläche beim Übergang von 650 auf 850 °C deutlich geringer als in den analogen Imprägnierungskatalysatoren. Es ist daher denkbar, dass der sich während der Pulsabscheidung bildende Polymerfilm die Nanotubes vor einer Zersetzung schützt bzw. die Zersetzung verlangsamt.¹⁷⁶

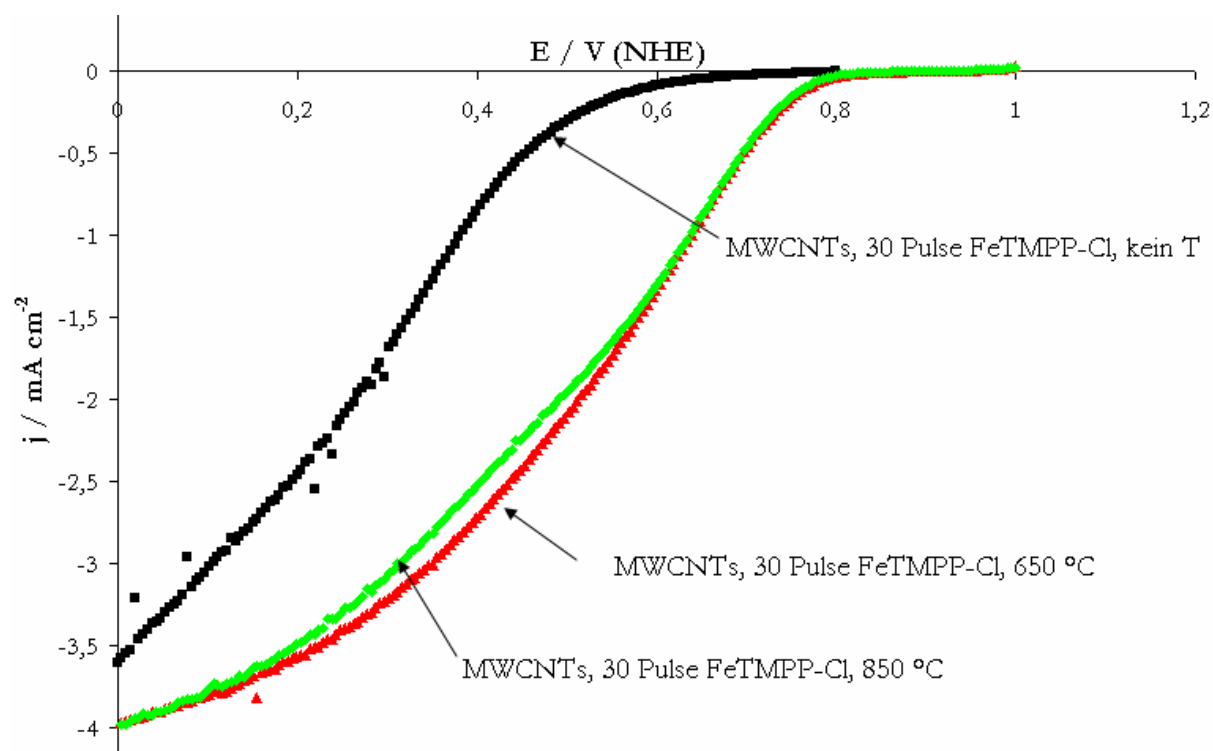


Abbildung 5-46 Polarisationskurven von MWCNTs nach einer Abscheidung von FeTMPP-Cl in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 und 850 °C, He, 1 h U(Elektrode): 1600 rpm).

Auch die mit Fe(phen)_3 elektrochemisch modifizierten MWCNTs zeigen in Folge der Temperaturbehandlung eine deutliche Verringerung des kapazitiven Stromes. Im Gegensatz zu den FeTMPP-Cl-Katalysatoren zeigt sich zudem ein deutlicher Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität. Die Aktivität der bei 650 °C pyrolysierten Katalysatoren ist deutlich höher als für die bei 850 °C pyrolysierten Katalysatoren (Abbildung 5-47; Seite 135). Das Onset-Potenzial steigt von 0,35 V (NHE) für die unbehandelten MWCNTs auf 0,7 V (NHE) für die bei 650 °C pyrolysierten Katalysatoren deutlich an, während es für die bei 850 °C behandelten Katalysatoren wieder auf 0,5 V (NHE) abfällt.

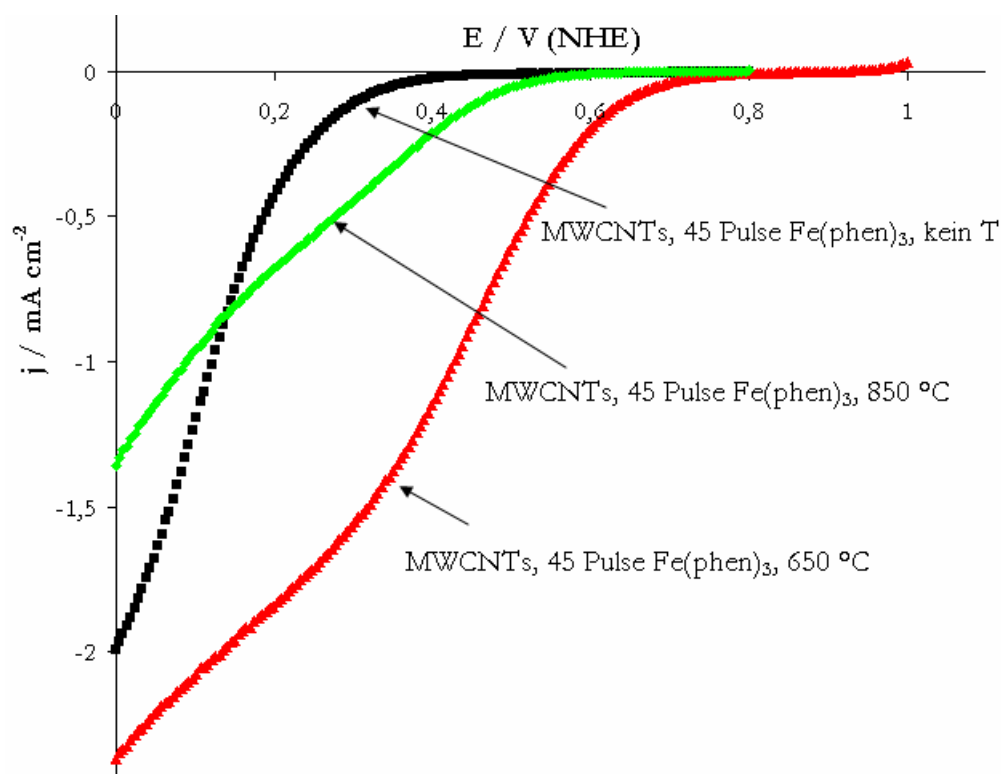


Abbildung 5-47 Polarisationskurven von MWCNTs nach einer Abscheidung von Fe(phen)_3 in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 und 850 °C, He, 1 h U(Elektrode): 1600 rpm).

Das Zyklovoltammogramm des bei 850 °C pyrolysierten Katalysators ist annähernd strukturlos (Abbildung 5-48, Seite 136). Dagegen weist das Zyklovoltammogramm des bei 650 °C pyrolysierten Katalysators zwei Peaks bei 0,5 und 0,7 V (NHE) auf. Das Zyklovoltammogramm der mit Fe(phen)_3 modifizierten aber nicht temperaturbehandelten MWCNTs schließlich zeigt nur einen Peak bei 0,6 V (NHE), der auf den $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Übergang zurückzuführen ist. Das Auftreten des zweiten Peaks in dem bei 650 °C pyrolysierten Katalysator deutet auf eine unvollständige Zersetzung des Phenanthrolin-Komplexes hin, so dass der Peak möglicherweise auf redoxaktive Zersetzungsprodukte des Phenanthrolins zurückzuführen ist. Eine ausführliche Diskussion zu dieser Thematik findet sich in¹⁷⁶.

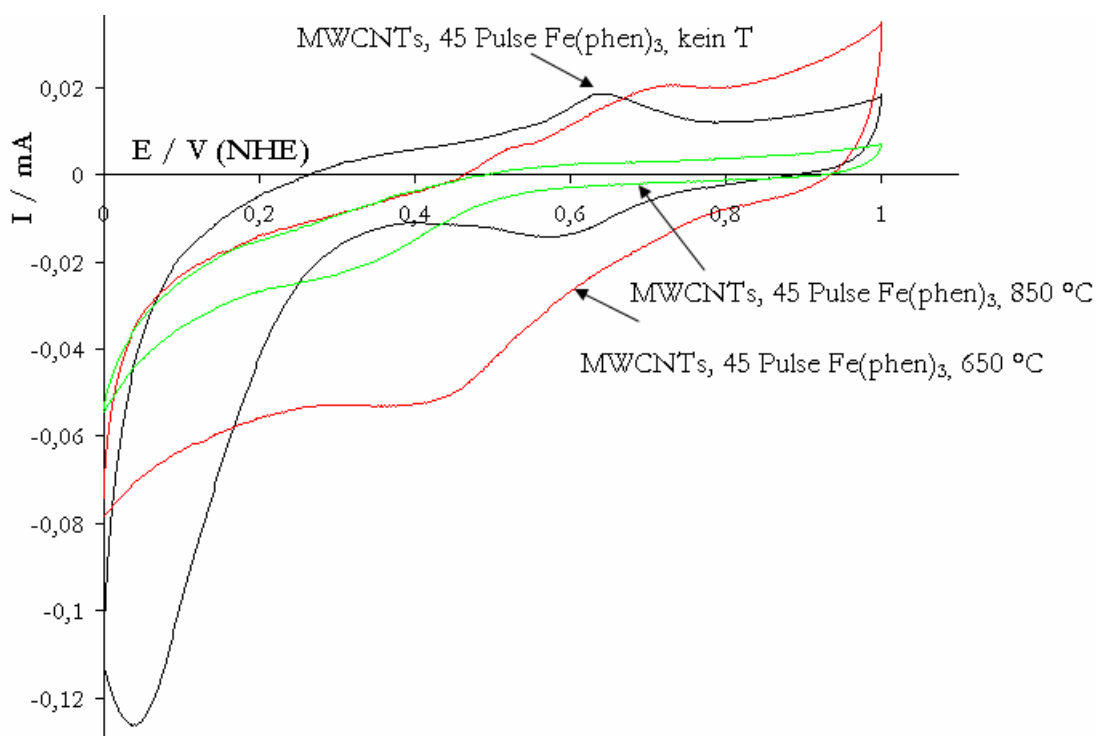


Abbildung 5-48 Einfluss der Temperatur auf die Pyrolyse von MWCNTs nach der Abscheidung von Fe(phen)_3 (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 und 850 °C, He, 1 h).

Auffallend ist die im Vergleich zu dem bei 650 °C pyrolysierten Katalysator signifikante Verringerung des kapazitiven Stromes für den bei 850 °C pyrolysierten Katalysator. Dies deutet auf einen deutlichen Verlust von Katalysator während der Pyrolyse hin, was auch optisch beobachtet werden konnte. So war die Oberfläche des für die Abscheidungen verwendeten Glaskohlenstoffklöppels nach der Pyrolyse bei 650 °C gleichmäßig mit dem Katalysator bedeckt, während nach der Pyrolyse bei 850 °C ein deutlicher Verlust an Katalysator - erkennbar an freien Stellen auf der Oberfläche des Klöppels - sichtbar waren. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im thermischen Verhalten des Phenanthrolins begründet. So konnten *Bron et al.* an Fe(phen)_3 /Carbon-Black-Katalysatoren feststellen, dass ein großer Teil des aufgetragenen Phenanthrolins während des Pyrolyseprozesses sublimierte und daher nicht zur Bildung des Aktivzentrums zur Verfügung stand.⁸⁵ Die in dieser Arbeit beobachteten Katalysatorverluste sind daher ein direkter Hinweis darauf, dass sich der abgeschiedene Phenanthrolin-Film bei 850 °C annähernd vollständig zersetzt hat. Dies erklärt auch das Aktivitätsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Literatur zur Folge beträgt die für die Sauerstoffreduktionsaktivität optimale Pyrolysetemperatur für Phenanthrolin basierte Katalysatoren ca. 800 °C.⁸⁵ Daher würde man für die bei 850 °C pyrolysierten Katalysatoren im Vergleich zu den bei 650 °C pyrolysierten eine höhere Aktivität erwarten. Die Ergebnisse zeigen jedoch genau das umgekehrte Verhalten,

wonach die bei 650 °C pyrolysierten Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen. Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz ist der beobachtete Verlust an Katalysator auf der Oberfläche des Glaskohlenstoffklöppels und der damit verbundene Verlust an Aktivzentren.

In Abbildung 5-49 ist der Einfluss der für die Modifizierung der MWCNTs verwendeten Eisen-Stickstoff-Verbindung auf die Sauerstoffreduktionsaktivität dargestellt. Es zeigt sich, dass die auf FeTMPP-Cl basierenden Katalysatoren ein deutlich höheres Onset-Potenzial, einen höheren Reduktionsstrom und damit eine höhere Aktivität aufweisen als die analogen Katalysatoren auf Basis von Fe(phen)₃. Diese Ergebnisse sind identisch zu Imprägnierungskatalysatoren auf Basis der beiden Eisen-Stickstoff-Verbindungen (vgl. Abschnitt 5.2.1).

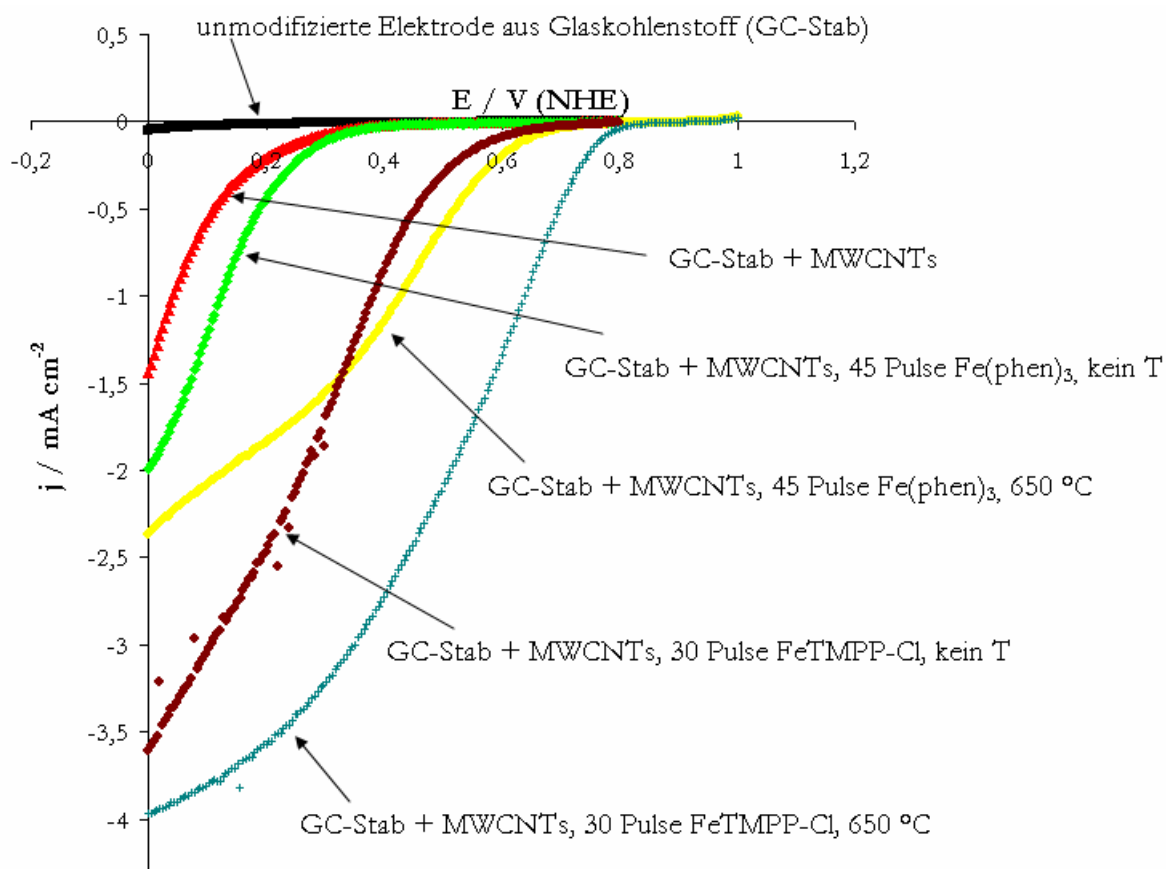


Abbildung 5-49 Polarisationskurven von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs in Abhängigkeit von der eingesetzten Eisen-Stickstoff-Verbindung (Modifizierung über elektrochemische Pulsabscheidung, mit Stickstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit, Datenaufnahmeintervall, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr}: 650 °C, He, 1 h U(Elektrode): 1600 rpm).

Im Folgenden werden beide Methoden, um MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren zu modifizieren (Imprägnierung und elektrochemisch induzierte Pulsabscheidung) miteinander verglichen. Aus den Zyklovoltammogrammen folgt, dass die nach der Methode der elektrochemischen Pulsabscheidung modifizierten MWCNTs eine deutlich höhere

Sauerstoffreduktionsaktivität aufweisen als die analogen Imprägnierungskatalysatoren (Abbildung 5-50). Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im erzeugten Polymerfilm begründet. So führt die Pulsmethode im Gegensatz zur Imprägnierungsmethode im Falle von FeTMPP-Cl nicht nur zur Anlagerung einzelner Porphyrinmoleküle, sondern zur Bildung eines Polymerfilms. Durch die darin vorhandenen, elektrisch leitfähigen Nanotubes wird der Elektronentransfer durch den Film zu den Aktivzentren verbessert, was die erhöhte Sauerstoffreduktionsaktivität erklärbar macht.¹⁷⁷ Im Vergleich zu beiden Katalysatoren auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs liegt das Onset-Potenzial des Platin-Referenzkatalysators noch einmal um ca. 0,15 V (NHE) höher (0,9 gegenüber 0,8 bzw. 0,7 V (NHE)).

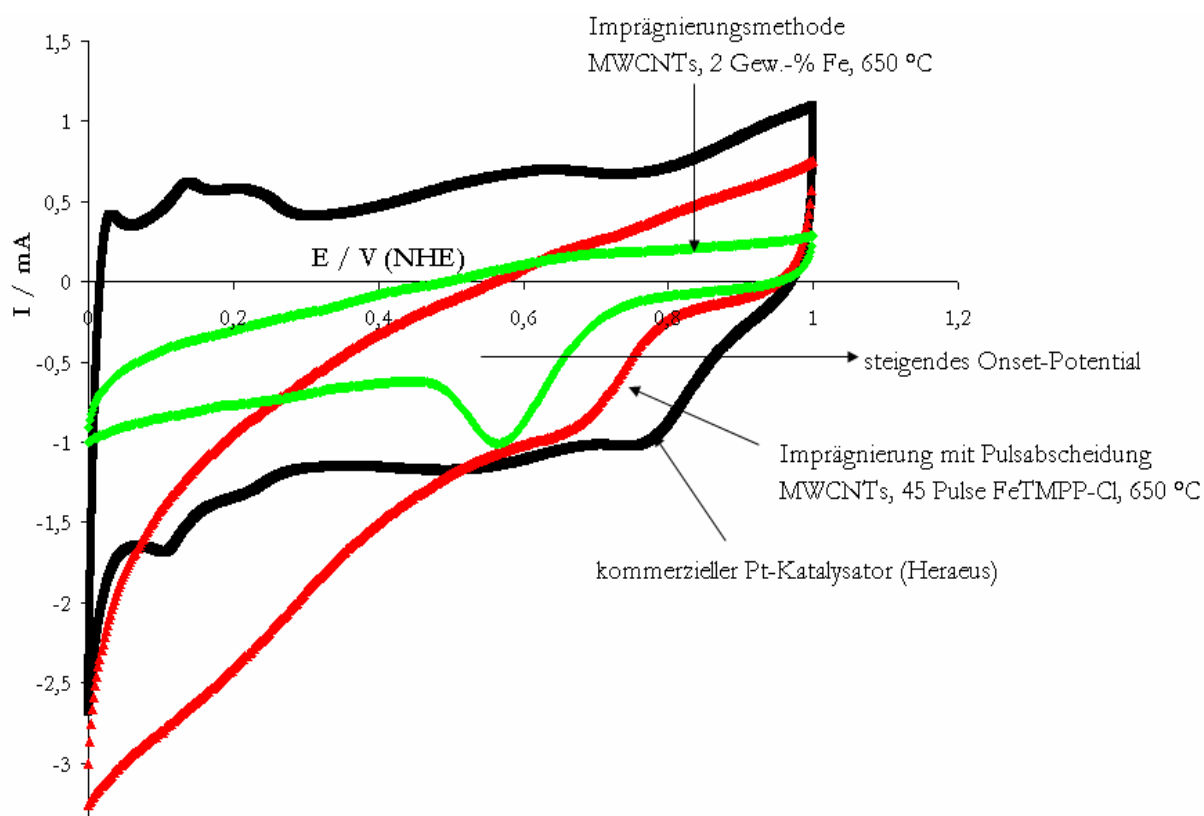


Abbildung 5-50 Vergleich von Katalysatoren auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs (Modifizierung über Imprägnierung und der elektrochemischen Pulsabscheidung) mit einem kommerziellen Platin-Katalysator (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, T_{pyr}: 650 °C, He, 1 h).

Ziel der Untersuchungen in diesem Abschnitt war es unter anderem zu zeigen, ob ein schrittweiser Aufbau von Sauerstoffreduktionskatalysatoren direkt auf der Elektrode möglich ist. Die folgenden beiden Graphiken in Abbildung 5-51 auf Seite 139 demonstrieren am Beispiel der verwendeten Eisen-Stickstoff-Verbindungen zum Abschluss dieses Abschnittes eindrucksvoll, dass dies möglich ist und dass mit jedem Syntheseschritt die Sauerstoffreduktionsaktivität schrittweise gesteigert werden kann.

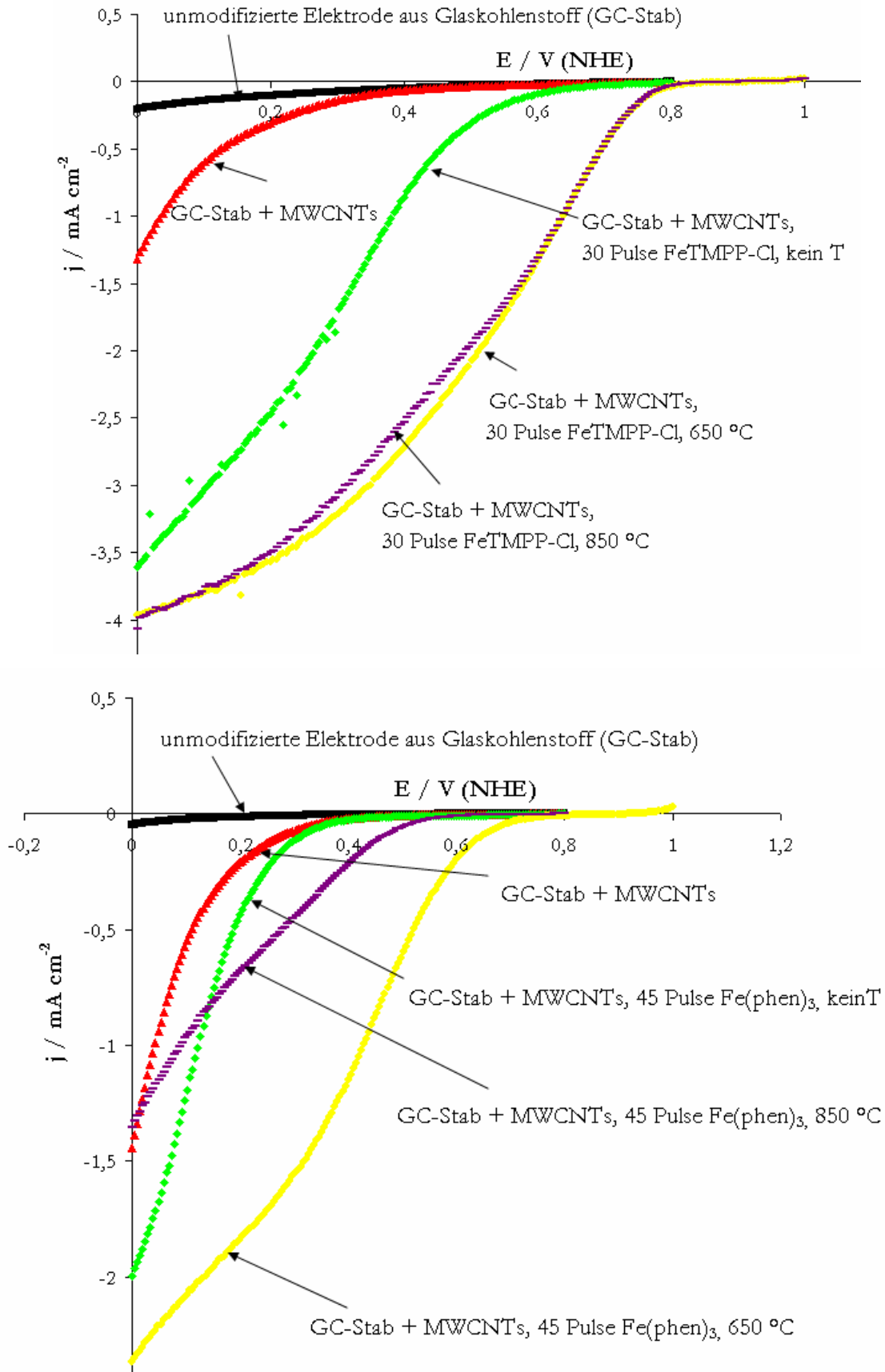


Abbildung 5-51 Schrittweiser Aufbau von Sauerstoffreduktionskatalysatoren direkt auf der Elektrode für verschiedene Eisenverbindungen: FeTMPP-Cl (obere Graphik) und Fe(phen)₃ (untere Graphik).

5.3 Untersuchungen der Stabilität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs

Neben einer hohen Aktivität und Selektivität ist für einen Katalysator auch eine hohe Stabilität notwendig. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, führt die unvollständige Sauerstoffreduktion zur Bildung von Wasserstoffperoxid, welches die Stabilität eines Sauerstoffreduktionskatalysators stark herabsetzt und zu einer allmählichen Degradation des Katalysators führen kann. Der Einfluss des während der Sauerstoffreduktion gebildeten Wasserstoffperoxids auf die Stabilität von zwei bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Imprägnierungskatalysatoren auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs wurde im Folgenden genauer untersucht.

Hierzu wurde die Zahl der Potenzialdurchläufe (Zyklenzahl) in den Zyklovoltammetrischen Messungen schrittweise erhöht. Nach jeder Serie von 200 Zyklen wurden zwei Messzyklen aufgenommen, danach wieder 200 Zyklen durchgeführt und wieder zwei Messzyklen aufgenommen usw. In jedem Potenzialdurchlauf wird Sauerstoff reduziert, und bei indirekter Reduktion Wasserstoffperoxid gebildet und auch freigesetzt, so dass die schrittweise Erhöhung der Zyklenzahl zu einer zunehmenden Belastung des Katalysators mit Wasserstoffperoxid führt. Wie die Ergebnisse zeigen, nehmen sowohl die Sauerstoffreduktionsaktivität (Abbildung 5-52, Seite 141) als auch die Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion (Abbildung 5-53, Seite 141) mit zunehmender Zahl an Potenzialdurchläufen stetig ab. Die größte Aktivitätsabnahme wird in den ersten Zyklen beobachtet. Danach nimmt die Aktivität langsamer, aber dennoch stetig ab. Im Vergleich beider Katalysatoren zeigt der bei der höheren Pyrolysetemperatur behandelte Katalysator einen geringeren Aktivitäts- und Selektivitätsabfall als der bei der niedrigeren Temperatur behandelte. Der Unterschied in den Selektivitäten beider Katalysatoren bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion nimmt mit zunehmender Zyklenzahl stetig zu.

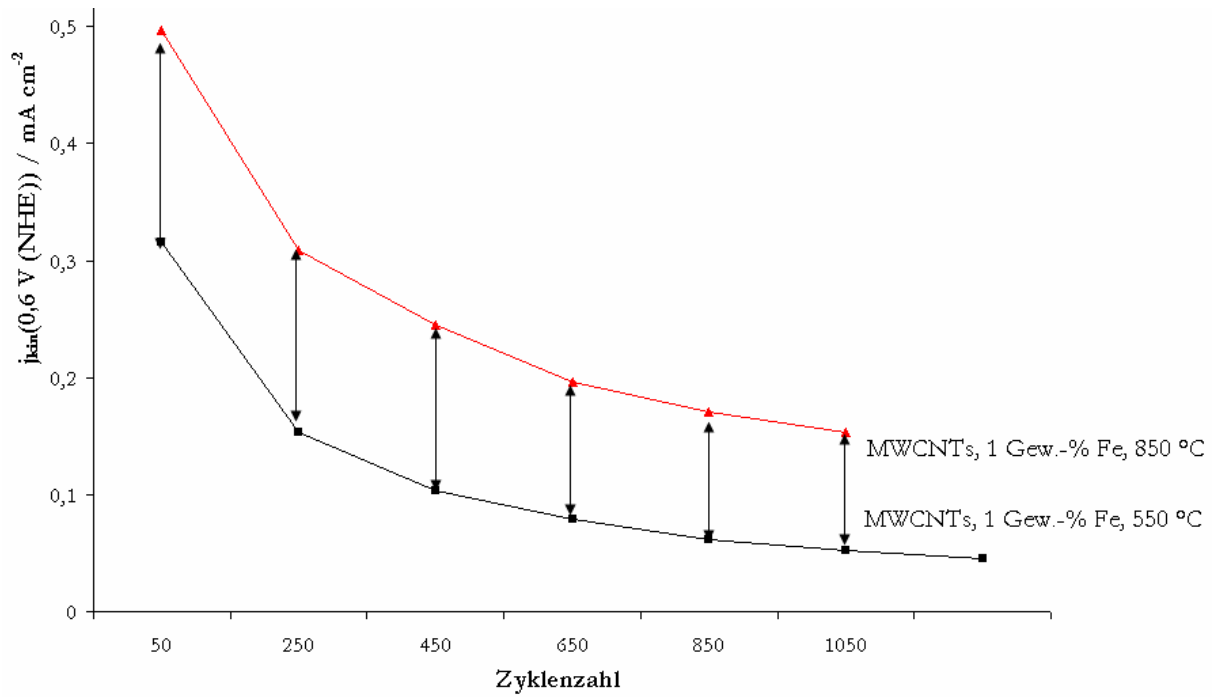


Abbildung 5-52 Einfluss der Zahl der Potenzialdurchläufe und der Pyrolysetemperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : 550 und 850 °C, 1 h, Ar).

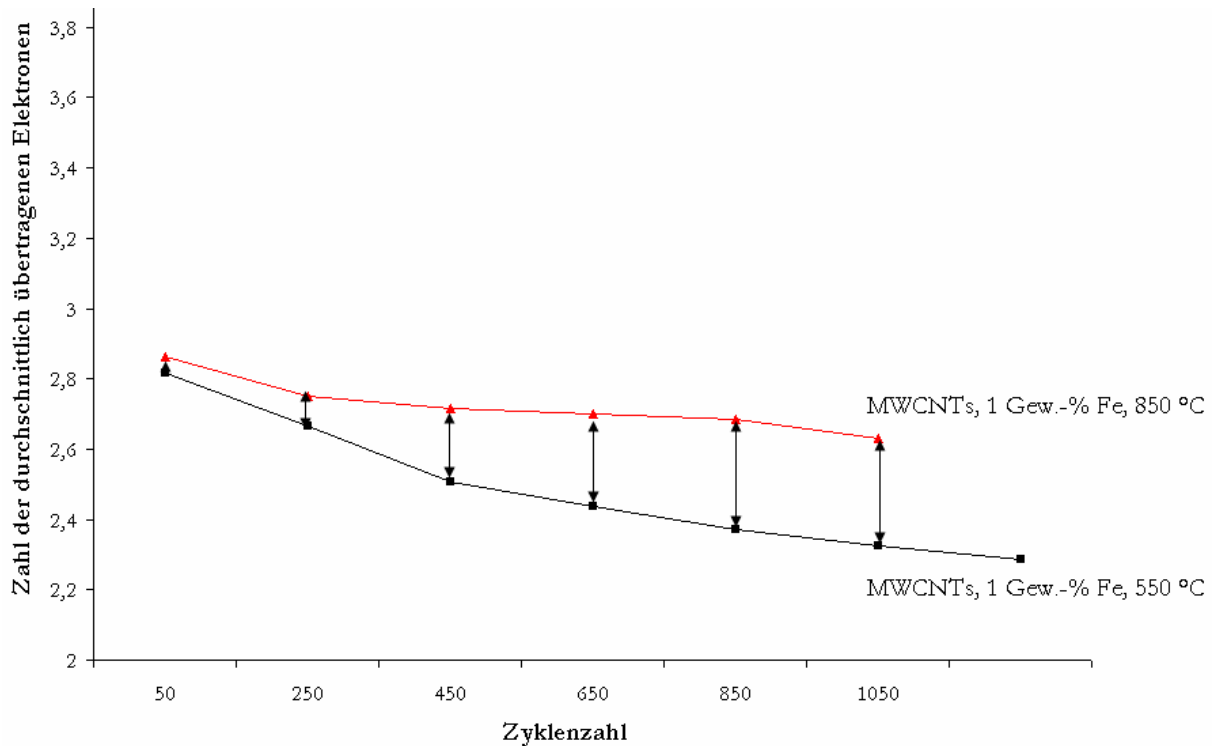


Abbildung 5-53 Einfluss der Zahl der Potenzialdurchläufe und der Pyrolysetemperatur auf die Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : 550 und 850 °C, 1 h, Ar).

Es wird deutlich, dass die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs mit zunehmender Zahl an Potenzialdurchläufen sehr schnell abfällt. Die Gründe hierfür liegen in der unvollständigen Sauerstoffreduktion und der damit verbundenen Bildung von Wasserstoffperoxid begründet, das direkt für die Instabilität und letztlich auch für die Degradation der Katalysatoren verantwortlich gemacht wird. So konnten *Schulenburg et al* mittels Mössbauer-Messungen feststellen, dass das gebildete Wasserstoffperoxid die Stickstoffatome des postulierten Aktivzentrums oxidiert, was zu dessen allmählichen Zerstörung führt.²³ Im Falle der hier verwendeten Katalysatoren auf Basis von Eisen ist zudem eine weitere Spezies für die beobachtete Instabilität der Katalysatoren verantwortlich: das Hydroxylradikal.¹³ Dieses im Vergleich zu Wasserstoffperoxid weit stärkere Oxidationsmittel entsteht bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit überschüssigem Fe^{2+} (Fenton's Reagenz). Das gebildete Hydroxylradikal kann in einer Folgereaktion das Aktivzentrum angreifen und zerstören. Zur Erhöhung der Stabilität muss daher entweder die Bildung von Wasserstoffperoxid oder die Konzentration an freien Fe^{2+} -Ionen minimiert werden. In alkalischen Medien gelingt dies durch Fällung der Fe^{2+} -Ionen als $\text{Fe}(\text{OH})_2$, weshalb die Katalysatoren in alkalischen Medien stabiler sind.

Die höhere Stabilität des bei höheren Temperaturen behandelten Katalysators kann auf Grundlage des Pyrolyseprozesses verstanden werden. So werden die Eisenatome des eingesetzten Eisenporphyrins mit zunehmender Pyrolysetemperatur teilweise aus der ursprünglichen FeN_4 -Umgebung entfernt.¹⁷⁸ Die entstehenden Eisenpartikel katalysieren über die Bildung von Fe_xC -Verbindungen die Graphitisierung der umgebenden Kohlenstoffmatrix. Die gebildete Fe_xC -Verbindung zerfällt nach der Pyrolyse während des Abkühlungsprozesses zu Eisen und Graphit, wobei ersteres von der Kohlenstoffmatrix umschlossen wird. *Dodelet et al.* konnten die Bildung solcher eingekapselter Eisenpartikel mittels TEM bereits bei Temperaturen um 800 °C und damit unterhalb der hier verwendeten Pyrolysetemperatur von 850 °C beobachten.¹⁰⁹ Durch die Einkapselung wird die Zahl der Metallpartikel, die mit dem Wasserstoffperoxid reagieren können verringert und so die Menge an gebildetem Hydroxylradikal reduziert. Die Menge der eingelagerten Metallpartikel steigt mit der Pyrolysetemperatur an. Die bei niedrigen Temperaturen pyrolysierten Katalysatoren sind Zersetzungen sowohl des während der Sauerstoffreduktion gebildeten Wasserstoffperoxids als auch des gebildeten Hydroxylradikals ausgesetzt, was zu einer Aktivitätsabnahme der Katalysatoren führt. Dagegen ist die Bildung des Hydroxylradikals durch die Einlagerung der Metallpartikel in die Kohlenstoffmatrix bei höheren Temperaturen reduziert, so dass in den bei 850 °C pyrolysierten Katalysatoren alleine das gebildete Wasserstoffperoxid als Ursache für die beobachtete Instabilität verantwortlich gemacht werden kann. Die Aktivitätsabnahme verläuft daher im Vergleich zu den bei 550 °C pyrolysierten Katalysatoren etwas langsamer.

Zusätzlich zur Zerstörung des Aktivzentrums führt das in Folge der indirekten Sauerstoffreduktion gebildete Wasserstoffperoxid zu einer Beschädigung des eingesetzten Nafions. So berichteten *Heitner-Wirgin*, dass die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen der Nafionmembran durch Wasserstoffperoxid angegriffen und aufgebrochen wurden, was zu einer allmählichen Zersetzung des Polymers führte.¹⁷⁹ Auch dies wäre eine mögliche Erklärung für den Abfall der Sauerstoffreduktionsaktivität mit steigender Zahl an Potenzialdurchläufen. So wird Nafion in der vorliegenden Arbeit unter anderem eingesetzt, um die Haftung der Katalysatoren auf der Elektrode während der Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode zu erhöhen. Diese Haftung würde bei zunehmender Zerstörung des Nafions durch die Bildung von Wasserstoffperoxid allmählich abnehmen, wodurch Katalysator während der Rotation der Elektrode verloren gehen könnte. Dagegen spricht jedoch der unterschiedlich schnelle Aktivitätsabfall in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Die für die Elektrodenpräparation der Katalysatoren jeweils eingesetzte Menge an Nafion war gleich (jeweils 800 µL), so dass man einen identischen Aktivitätsabfall für beide Katalysatoren erwarten würde. Zudem zeigen Impedanzmessungen, dass sich der Durchtrittswiderstand mit zunehmender Aktivierungszahl parallel zum Aktivitätsabfall erhöht. Würde sich das Nafion zersetzen, würde man stattdessen eine Abnahme des Durchtrittswiderstands erwarten, da die Nafionschicht einen zusätzlichen Diffusionswiderstand für den Sauerstoff darstellt (vgl. Abschnitt 5.5).

5.4 Untersuchung des Pyrolyseprozesses und der Vorgänge während der Bildung der Aktivzentren

5.4.1 FeTMPP-Cl imprägnierte, unmodifizierte MWCNTs

Einer der wichtigsten Schritte in der Synthese aktiver Sauerstoffreduktionskatalysatoren ist die Hochtemperaturbehandlung im Inertgasstrom, da hierbei die katalytisch aktiven Zentren für die Sauerstoffreduktion gebildet werden. Um die Vorgänge während der Bildung der Aktivzentren genauer zu untersuchen, wurden MWCNTs unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert (w(Fe): 1 Gew.-%), im Temperaturbereich von 250 bis 950 °C im Inertgasstrom pyrolysiert und anschließend ausführlich charakterisiert.

5.4.1.1 Untersuchung mittels elektrochemischer Methoden

In Abbildung 5-54 auf Seite 144 sind die Zykelvoltammogramme für mit FeTMPP-Cl imprägnierte und bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierte MWCNTs dargestellt.

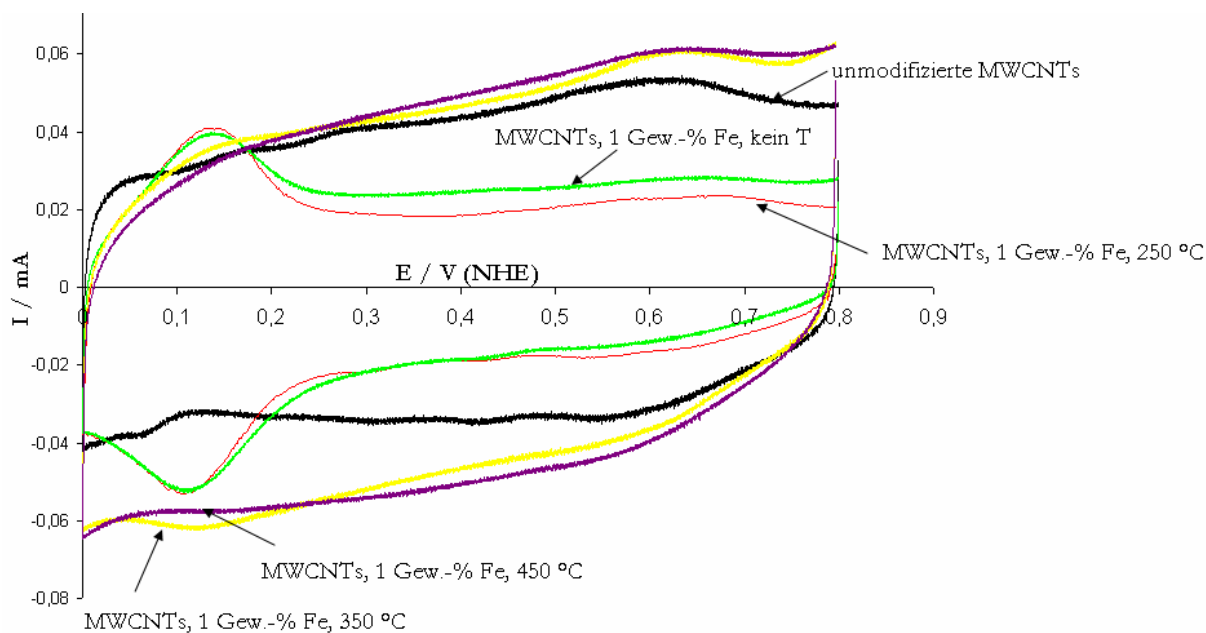


Abbildung 5-54 Zyklovoltammogramm von unmodifizierten und mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten MWCNTs (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 250, 350 und 450 °C, Ar, 1 h).

Charakteristisches Merkmal der mit Eisenporphyrin imprägnierten, aber nicht temperaturbehandelten MWCNTs ist ein Redox-Peak bei ca. 0,1 V (NHE), der entweder von den MWCNTs selbst oder dem FeTMPP-Cl herrühren kann. Unmodifizierte MWCNTs zeigen ein weitestgehend strukturloses Zyklovoltammogramm, so dass sie als Ursache für den Peak ausgeschlossen werden können und der Redox-Peak dem elektrochemischen Verhalten des Eisenporphyrins zugeordnet werden kann. Eine Erklärung für den Peak ist der $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Übergang des zentralen Eisenions im Porphyrinmolekül. Je nach eingesetzter Eisen-Stickstoff-Verbindung liegt der Redox-Peak entweder bei 0,1 V (Eisenporphyrine)^{49,180} oder 0,65 V (Eisentripyridyltriazine)^{88,181,182} (jeweils mit Inertgas gespülte 0,5 M H_2SO_4 , NHE als Referenzelektrode). Das Auftreten dieses Redox-Peaks zeigt, dass die Imprägnierung der MWCNTs mit FeTMPP-Cl erfolgreich war. Das Zyklovoltammogramm der mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei 250 °C pyrolysierten MWCNTs weist einen identischen Redox-Peak wie die mit FeTMPP-Cl imprägnierte, aber nicht temperaturbehandelte MWCNTs auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass nach einer Pyrolyse bei 250 °C die ursprüngliche Porphyrinstruktur noch intakt ist. Dafür spricht auch die experimentelle Beobachtung während der Versuche, dass der bei 250 °C behandelte Katalysator beim Versetzen mit Aceton eine farbige Suspension ergab. Die Farbe entsprach einer Lösung von reinem FeTMPP-Cl in Aceton. Das elektrochemische Verhalten der Katalysatoren ändert sich beim Übergang zu höheren Pyrolysetemperaturen. Ist der

Redox-Peak bei 350 °C nur noch sehr gering ausgeprägt, so ist er bei den höheren Pyrolysetemperaturen nicht mehr zu beobachten. Dies bedeutet, dass eine Pyrolysetemperatur von 350 °C oder höher notwendig ist, um eine Änderung im elektrochemischen Verhalten des eingesetzten Eisenporphyrins zu beobachten. Dazu passend blieb eine analoge Färbung der Aceton-Lösung des bei 350 °C (bzw. höher) pyrolysierten Katalysators aus. Mit der Änderung des elektrochemischen Verhaltens der Katalysatoren ist auch eine Zunahme des kapazitiven Stromes verbunden. Demgemäß steigen der kapazitive Strom und die elektrochemisch zugängliche Oberfläche der Katalysatoren bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 250 auf 350 °C an.

Der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den kapazitiven Strom für Temperaturen ≥ 650 °C ist in Abbildung 5-55 dargestellt. Es zeigt sich, dass der kapazitive Strom und die elektrochemisch zugängliche Oberfläche der Katalysatoren mit zunehmender Pyrolysetemperatur abnehmen.

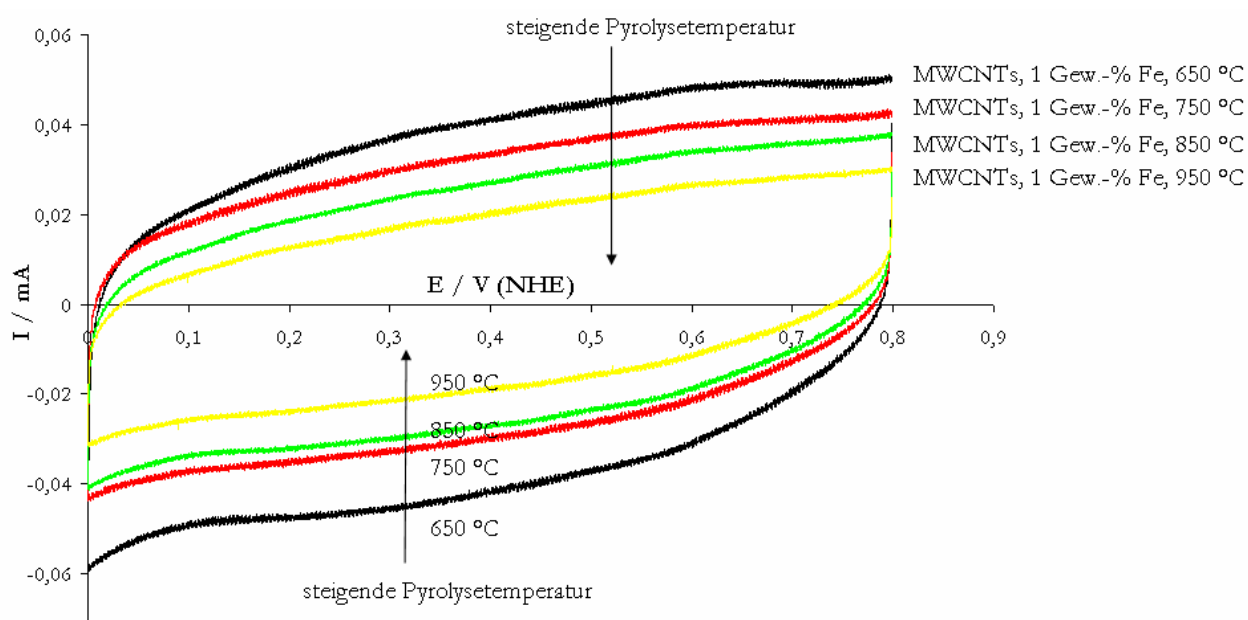


Abbildung 5-55 Zyklovoltammogramm von FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren für Pyrolysetemperaturen > 650 °C (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650, 750, 850 und 950 °C, Ar, 1 h).

In Abbildung 5-56 auf Seite 146 ist der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion gezeigt. Der kinetische Strom und damit die Sauerstoffreduktionsaktivität steigen ausgehend von 250 °C mit zunehmender Pyrolysetemperatur zunächst annähernd linear an, erreichen im Bereich zwischen 650 und 750 °C ein Maximum und fallen anschließend wieder ab. Von annähernd

identischen Aktivitätsverläufen an Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Eisen-Stickstoff-Zentren in Abhängigkeit von der Temperatur berichteten auch *Gonérec et al.*¹⁸³

Ein ähnliches Verhalten ist auch für die Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur zu beobachten. Für 250 °C beträgt die Zahl der durchschnittlich übertragenen Elektronen zwei, d.h. die gesamte Sauerstoffreduktion verläuft über den indirekten Reduktionsweg unter Bildung von Wasserstoffperoxid. Mit steigender Pyrolysetemperatur nimmt der Weg über die direkte Reduktion zu Wasser immer mehr zu. So erreicht die Zahl der übertragenen Elektronen bei der optimalen Pyrolysetemperatur von 650 °C einen maximalen Wert von 3,2. Während der kinetische Strom bei einer Erhöhung auf 750 °C annähernd konstant bleibt, sinkt die Zahl der durchschnittlich übertragenen Elektronen von 3,2 auf 3,0 ab. Eine weitere Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt zu einer weiteren Verringerung der Elektronenzahl. Bei einer Pyrolysetemperatur von 950 °C schließlich beträgt die Zahl der übertragenen Elektronen – analog den bei 250 °C pyrolysierten Katalysatoren – wieder zwei.

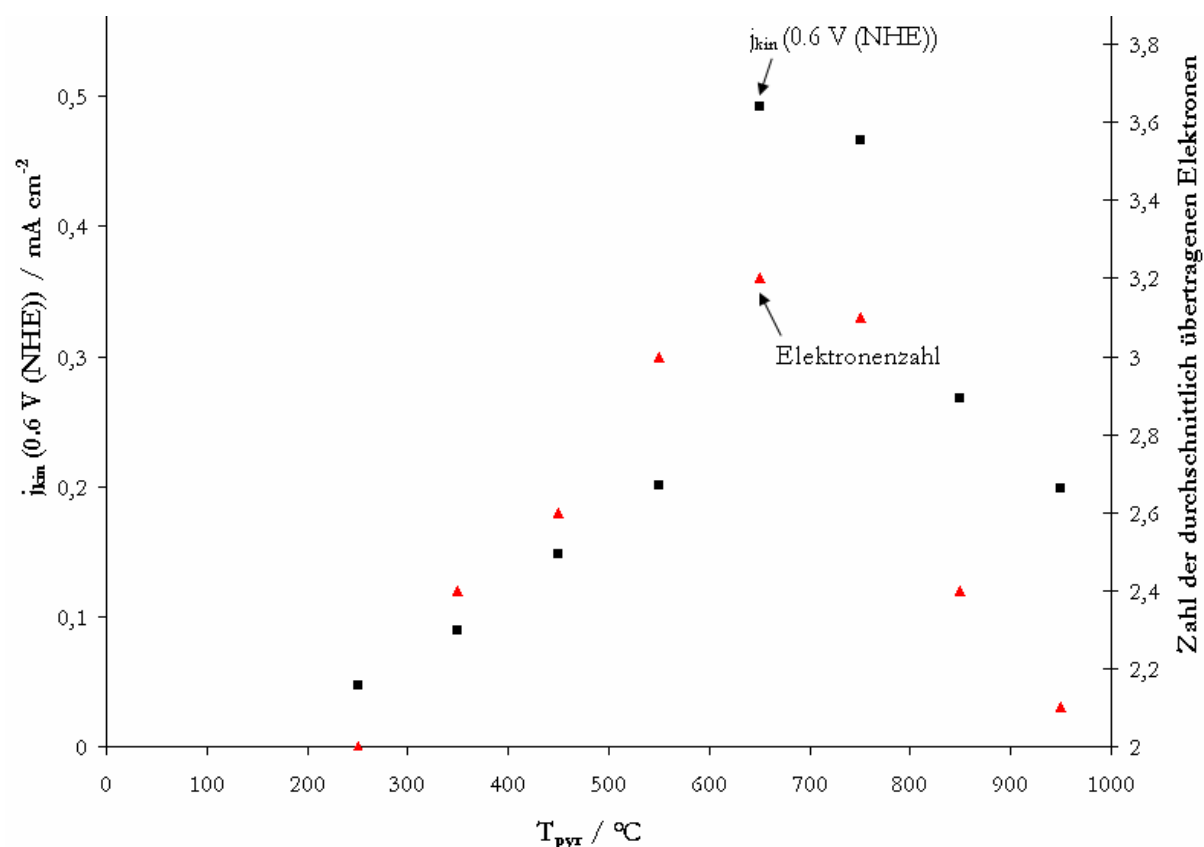


Abbildung 5-56 Einfluss der Pyrolysetemperatur von mit FeTMPP-Cl imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs auf die Sauerstoffreduktionsaktivität und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Insgesamt suggerieren die Ergebnisse eine enge Korrelation zwischen dem kinetischen Strom und der Zahl der durchschnittlich übertragenen Elektronen. So sind höhere Ströme auch mit höheren Elektronenzahlen verbunden. Dieser direkte Zusammenhang zwischen Sauerstoffreduktionsaktivität auf der einen und der Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion auf der anderen Seite lässt sich vereinfacht über die Zahl der Aktivzentren erklären.⁸⁸ Nach heutigem Stand der Forschung kann davon ausgegangen werden, dass auch die direkte Reduktion von Sauerstoff zu Wasser nicht direkt, d.h. durch die gleichzeitige Übertragung von vier Elektronen und Protonen, erfolgt, sondern sequentiell über den Austausch von zwei mal je zwei Elektronen und Protonen. Ist die Zahl der Aktivzentren bei niedrigen Temperaturen nur gering, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Wasserstoffperoxid ein weiteres Aktivzentrum zur Weiterreaktion findet, gering, so dass vermehrt Wasserstoffperoxid gebildet wird und die zweite Elektronenübertragung nicht stattfindet. Mit zunehmender Aktivität steigen die Zahl der Aktivzentren und dadurch die Wahrscheinlichkeit für die zweite Elektronenübertragung, so dass die Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion steigt. Damit kann der Aktivitätsabfall und analoge Selektivitätsabfall bei Temperaturen $> 750\text{ °C}$ auf den Verlust von Aktivzentren zurückgeführt werden.

Ein möglicher Grund für den Verlust von Aktivzentren ist der Verlust von Katalysatormaterial während der Pyrolyse. Um zu untersuchen, ob dies der Fall ist, wurden die mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs vor und nach dem Pyrolyseprozess jeweils gewogen. Abbildung 5-57 auf Seite 148 zeigt den Massenverlust und den ermittelten kinetischen Strom in Abhängigkeit von der jeweiligen Pyrolysetemperatur. Wie aus der Auftragung hervorgeht, bleibt der Massenverlust bis Temperaturen um 750 °C annähernd konstant, um für höhere Pyrolysetemperaturen sprunghaft von 5 auf annähernd 30 % anzusteigen. Parallel zur Zunahme des Massenverlustes nehmen auch der kinetische Strom und die Sauerstoffreduktionsaktivität ab. Dies impliziert einen direkten Zusammenhang zwischen dem Anstieg des Massenverlustes und dem Abfallen der Sauerstoffreduktionsaktivität. Diese Thematik wird in Abschnitt 5.4.3 weiter vertieft.

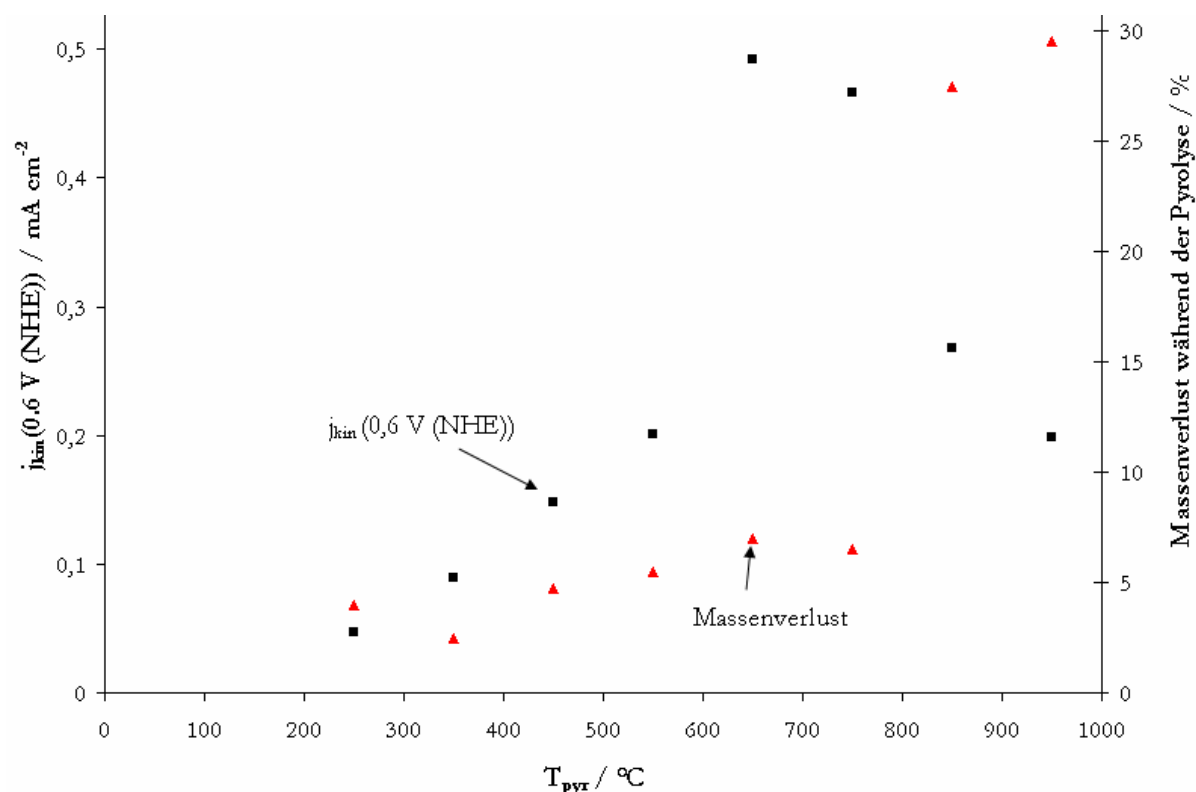


Abbildung 5-57 Einfluss der Pyrolysetemperatur von mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs auf die Sauerstoffreduktionsaktivität und den Massenverlust während der Pyrolyse (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Um weitere Hinweise auf die Vorgänge während des Pyrolyseprozesses zu erhalten, wurden TG/MS-, XPS- und TEM-Untersuchungen der mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs durchgeführt.

5.4.1.2 Untersuchung mittels TG/MS

Hauptaugenmerk der TG/MS-Messungen galt zunächst dem thermischen Verhalten der Einzelkomponenten. Hierzu wurden MWCNTs und FeTMPP-Cl unter den gleichen Bedingungen pyrolysiert, wie die imprägnierten Proben.

a) TG/MS-Messungen von unmodifizierten MWCNTs

In Abbildung 5-58 auf Seite 149 ist die thermogravimetrische Kurve von unmodifizierten MWCNTs während des Aufheizprozesses auf 950 °C in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

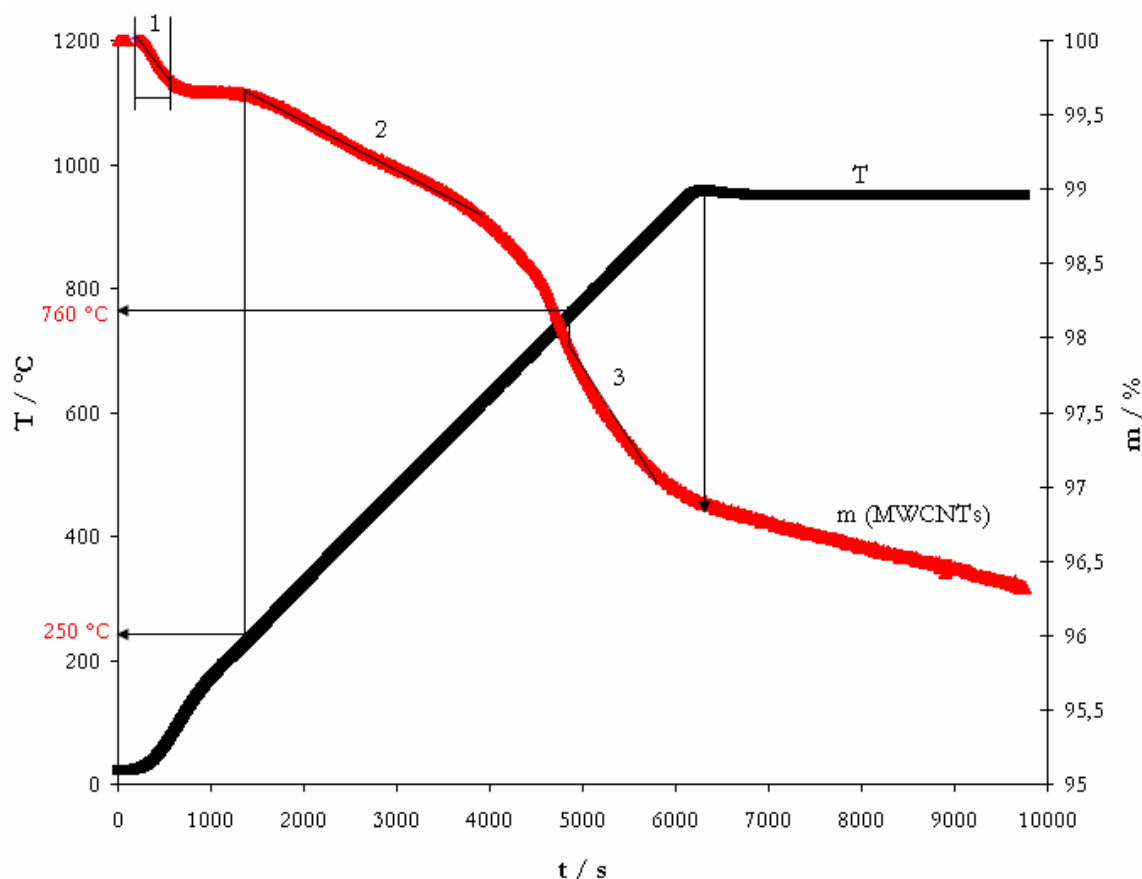
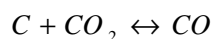


Abbildung 5-58 Thermogravimetrische Kurve von unmodifizierten MWCNTs ($T_{\text{pyr}} = 950\text{ °C}$, Ar, 1 h).

Es lassen sich drei Bereiche des Massenverlustes unterscheiden: Der erste Massenverlust (1) der MWCNTs bei einer Temperatur von ca. 150 °C kann wahrscheinlich auf in die Nanotubes eingelagertes Wasser zurückgeführt werden. Bis zu 700 °C fällt die Masse der MWCNTs zunächst stetig (2) und ab Temperaturen um 750 °C bis zum Ende des Aufheizprozesses bei 950 °C annähernd linear ab (3). Dieser rapide Abfall deckt sich mit den Ergebnissen in Abbildung 5-57, Seite 148, wonach der Massenverlust der Katalysatoren bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 750 auf 850 °C sprunghaft von 5 auf 30 Gew.-% anstieg. Eine analoge Temperaturbehandlung von kommerziellen Ruß-Trägern ergab keinen analogen Massenverlust, so dass dieser allein auf die verwendeten MWCNTs zurückzuführen ist.

Wie die während der Aufheizphase detektierten Ionenströme für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zeigen, ist der Massenverlust bis zu Temperaturen um 600 °C hauptsächlich mit einer Zunahme an Kohlenstoffdioxid verknüpft (Abbildung 5-59, Seite 150). Bei Temperaturen über 600 °C steigt auch der Gehalt an Kohlenstoffmonoxid an. Sowohl Kohlenstoffmonoxid als auch Kohlenstoffdioxid sind typische Kennzeichen bzw. Marker für die Zersetzungsprodukte von sauerstoffhaltigen Gruppen^{107,139}, die in den unbehandelten MWCNTs an den Röhrenwänden oder den Kantenplätzen gebildet werden.¹²⁸

Parallel zum Massenverlust wird ein signifikanter Anstieg in der Menge frei werdenden Kohlenstoffmonoxids registriert. Mögliche Erklärung hierfür ist die Freisetzung von amorphem Kohlenstoff, der als Verunreinigung in den MWCNTs vorhanden ist (vgl. TEM-Aufnahmen in Abschnitt 5.4.3). Amorpher Kohlenstoff, Kohlenstoffmonoxid sowie Kohlenstoffdioxid stehen im Boudouard-Gleichgewicht miteinander, das bei diesen hohen Temperaturen $\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ganz auf der Bildung von Kohlenstoffmonoxid liegt:



5-2

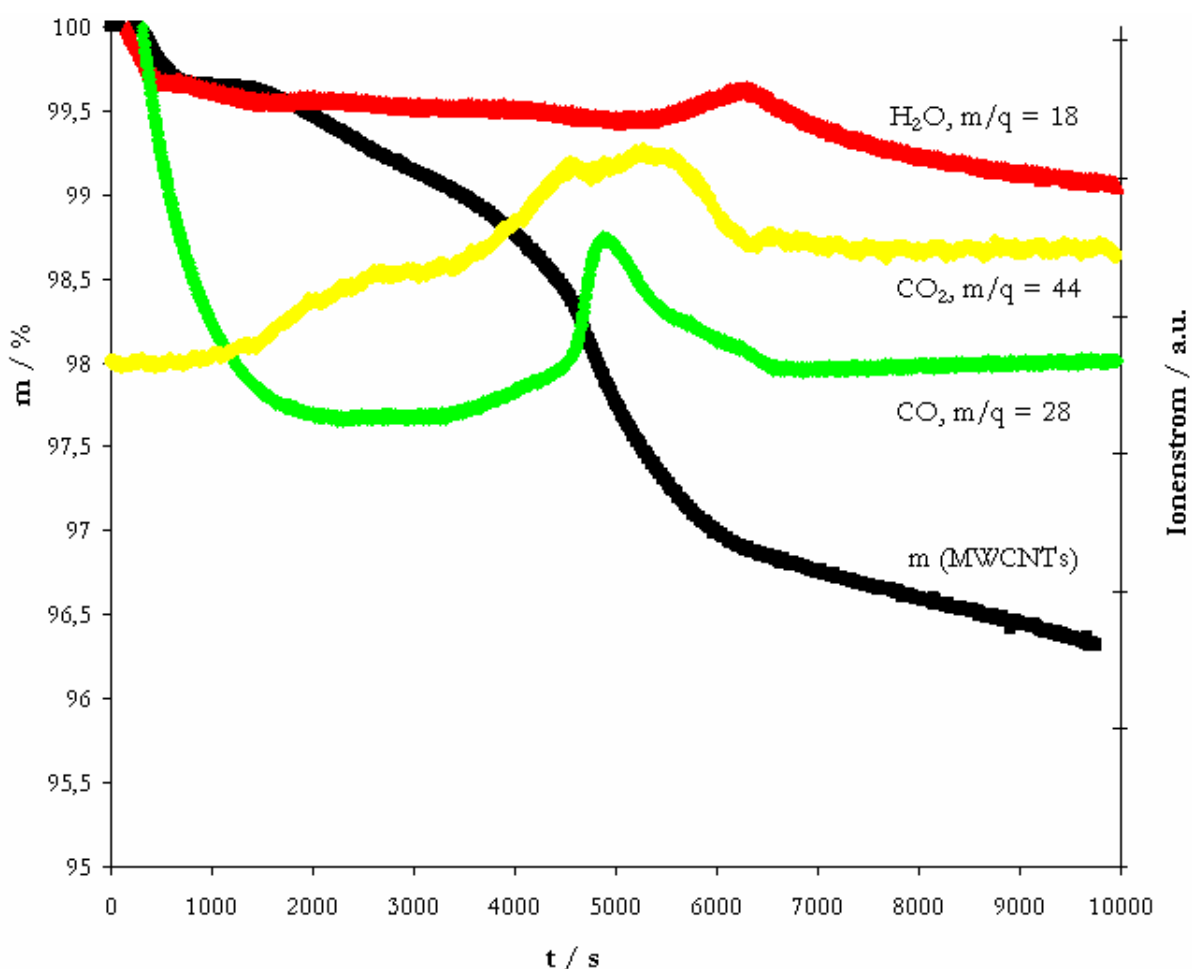


Abbildung 5-59 Während des Aufheizprozesses von MWCNTs detektierte Ionenströme mit den Massensignalen $m/q = 18$ (Wasser), $m/q = 28$ (Kohlenstoffmonoxid) und $m/q = 44$ (Kohlenstoffdioxid)

Erwähnenswert ist zum Abschluss, dass die Masse der MWCNTs auch während der Haltezeit von 60 min nicht konstant bleibt, sondern weiter abfällt. Dies erklärt die in Abschnitt 5.2.5 beobachtete Abnahme des kapazitiven Stromes und der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei einer Verdopplung der Haltezeit.

b) TG/MS-Messungen von FeTMPP-Cl

Die thermogravimetrische Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Eisenporphyrinen war schon Gegenstand vieler Veröffentlichungen.^{71,184-186} Mit dem Zersetzungsverhalten des in dieser Arbeit verwendeten FeTMPP-Cl beschäftigte sich *Kramm* in ihrer Dissertation.²⁵ Die in diesem Rahmen aufgenommene thermogravimetrische Kurve für das Eisenporphyrin ist in Abbildung 5-60 dargestellt.

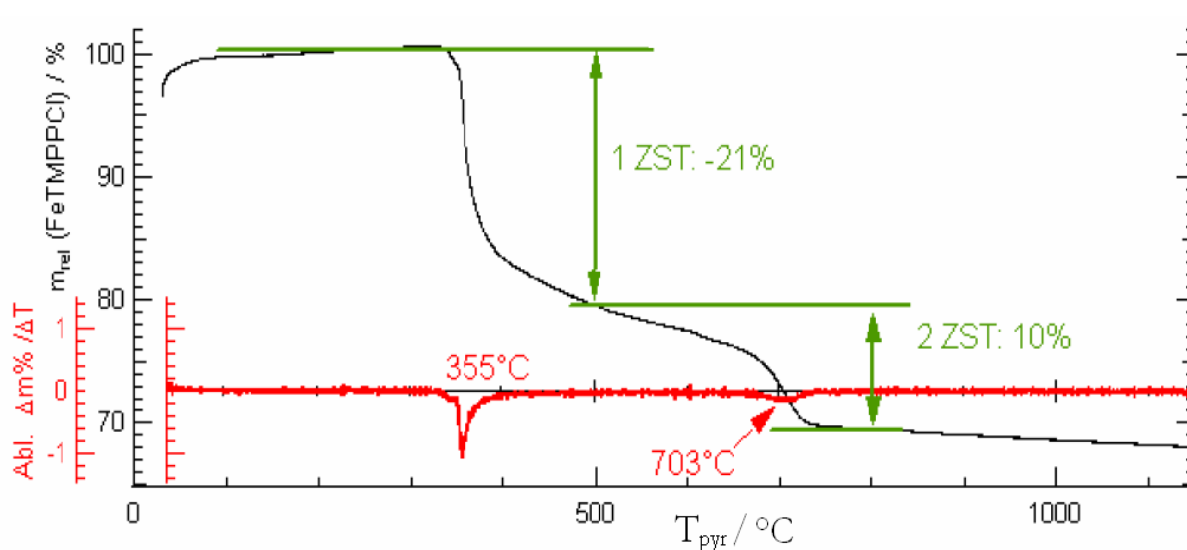


Abbildung 5-60 Thermogravimetrische Analyse von FeTMPP-Cl.²⁵

Das Porphyrin weist zwei charakteristische Zersetzungsstufen auf. Die Erste tritt ab Temperaturen um 330 °C ein und ist mit einem Massenverlust von annähernd 20 % verbunden. Damit liegt die erste Zersetzungsstufe des FeTMPP-Cl niedriger als für analoge Eisenporphyrine, bei denen der Zersetzungsbeginn im Bereich von 400 bis 500 °C beobachtet wurde.⁷¹ IR-Untersuchungen von *Sun et al.* an mit FeTMPP-Cl imprägnierten Carbon-Black Trägern ergaben eine Zersetzungstemperatur des FeTMPP-Cl von annähernd 400 °C.⁸⁴ In Übereinstimmung mit der Literatur kann die zweite Zersetzungsstufe um 700 °C mit einer beginnenden Zersetzung der zentralen FeN₄-Struktur des Porphyrins erklärt werden.²⁵

Untersuchungen der ersten Zersetzungsstufe mittels MS zeigten, dass dieser die Signale $m/q = 108$, $m/q = 78$, $m/q = 65$, $m/q = 31$ und $m/q = 15$ zugeordnet werden können.²⁵ Dies bedeutet, dass sich im Laufe der Temperaturbehandlung des Porphyrins zunächst die Methoxygruppen abspalten ($m/q = 108$ und weitere Zersetzungsprodukte hieraus) (Abbildung 5-61, Seite 152).^{49,71,107}

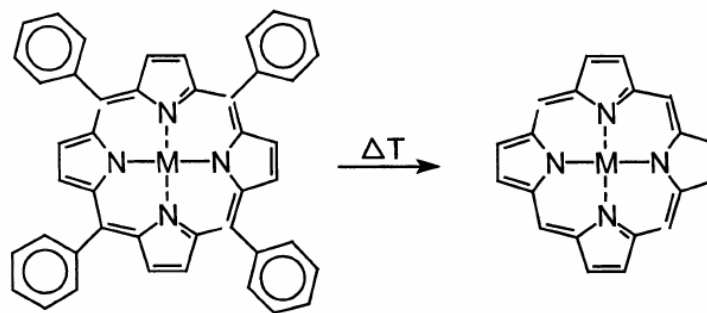


Abbildung 5-61 Erster Zersetzungsschritt beim Erhitzen von Metallporphyrinen im Inertgasstrom.⁴⁹

Mit der Abgabe des Methoxysubstituenten sind weitere Vorgänge verbunden:

Bezerra et al. konnten zeigen, dass die Abgabe des Methoxysubstituenten zu einer stärkeren Reaktion des Porphyrins mit dem Kohlenstoffträger führte.⁴⁹ Jedoch trugen in der Folge nur noch 10 % der ursprünglich aufgebrachten Porphyrinmoleküle zum elektrochemischen Verhalten bei, so dass das beobachtete Verschwinden des Redox-Peaks mit Zunahme der Pyrolysetemperatur (siehe Abbildung 5-54 Seite 144) auch auf die abnehmende Zahl an redoxaktiven Komponenten zurückgeführt werden könnte. *Hermann* postulierte, dass mit der Abgabe des Methoxysubstituenten der sogenannte Karbonisierungsprozess beginnt.¹⁰⁸ Dabei lagerten sich die Molekülfragmente der Porphyrinmoleküle zu polymerartigen Verbindungen zusammen, die im weiteren Verlauf der Pyrolyse zu leitfähigen Graphitebenen (Kohlenstoffmatrix) umgewandelt wurden.

Aus den detektierten Ionenströmen konnte weiterhin festgestellt werden, dass während der ersten Zersetzungsstufe des Porphyrins annähernd 50 % des gesamten, axial gebundenen Chlors abgegeben wurden²⁵. Damit verbunden war eine Änderung sowohl der Koordinationszahl als auch der Oxidationszahl des Eisens. Im ursprünglichen Porphyrinmolekül ist das zentrale Eisenion von vier Stickstoffatomen und axial von einem Chloratom koordiniert. Durch Abgabe dieses Chlorliganden ist das jetzt zweiwertige Eisen (Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+}) nur noch planar mit vier Stickstoffatomen koordiniert. Im Einklang dazu zeigten durchgeführte EPR-Untersuchungen, dass sich das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis mit steigender Pyrolysetemperatur zugunsten des zweiwertigen Eisens verschob.²⁵ Dies erklärt möglicherweise auch die Abnahme des $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Peaks in den Zyklovoltammogrammen mit steigender Pyrolysetemperatur (Abbildung 5-54, Seite 144). Bei 250 °C tritt noch keine Veränderung in der Porphyrinstruktur und der zentralen FeN_4 -Einheit ein, d.h. die ursprüngliche Porphyrinstruktur ist noch intakt: Alles Eisen liegt als Fe^{3+} vor und das aufgenommene Zyklovoltammogramm ergibt - analog der imprägnierten, aber nicht temperaturbehandelten MWCNTs - einen deutlichen Eisen-Redox-Peak bei 0,1 V (NHE). Nach der ersten Zersetzungsstufe bei ca. 330 °C wandelt sich das Fe^{3+} durch Abgabe des axialen Chlorliganden zunehmend in Fe^{2+} um. Die Folge ist eine Änderung der Koordinationsgeometrie

der zentralen Eisen-Stickstoff-Einheit des Porphyrins, was zu einer Verbreiterung des Redox-Peaks für den bei 350 °C pyrolysierten Katalysator führt. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur verschiebt sich das $\text{Fe}^{3+/2+}$ -Verhältnis zunehmend in Richtung des zweiwertigen Eisens und die ursprüngliche Geometrie der Eisen-Stickstoff-Einheit und damit der $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Peak des Porphyrins verschwinden immer mehr. Die mit zunehmender Pyrolysetemperatur beobachtete Verbreiterung bzw. das vollständige Verschwinden des Redox-Peaks steht in direktem Gegensatz zu Temperaturuntersuchungen an mit 7 Gew.-% FeTPP-Cl imprägnierten Vulcan XC72R-Katalysatoren, wonach der Eisen-Redox-Peak bis zu Pyrolysetemperaturen von 700 °C erhalten blieb und danach - wahrscheinlich aufgrund der Zersetzung der zentralen FeN_4 -Struktur - nicht mehr beobachtet werden konnte.⁴⁹ Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz kann bisher nicht abgeleitet werden.

c) Untersuchung von mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs mit TG/MS

Abschließend wurden unmodifizierte und mit FeTMPP-Cl imprägnierte MWCNTs mit TG/MS-Messungen miteinander verglichen (Abbildung 5-62, Seite 154). Beide Katalysatoren unterscheiden sich vor allem bei niedrigen Temperaturen. Die mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs weisen zwei Zersetzungsstufen bei 330 und 700 °C auf, die direkt ineinander übergehen. Unmodifizierte MWCNTs dagegen weisen nur eine Zersetzungsstufe bei 700 °C auf, während der Massenverlust für niedrige Temperaturen vernachlässigbar gering ist. Die aufgenommenen Ionenströme zeigen, dass die Abnahme der Masse im Falle der mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen ist, und das höhere Pyrolysetemperaturen für beide Katalysatoren zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid führen. Der beobachtete Wasserpeak ist eine direkte Bestätigung für den oben beschriebenen Koordinationswechsel des Eisens: Bei niedrigen Temperaturen liegt das Eisen im FeTMPP-Cl ausschließlich als Fe^{3+} vor, d.h. das Eisen weist eine Koordinationszahl von sechs auf. Im FeTMPP-Cl ist das Eisen jedoch nur von vier Stickstoffatomen und einem Chloratom koordiniert, d.h. eine Koordinationsstelle ist unbesetzt. Beim Abwiegen des FeTMPP-Cl an der Luft wird die fehlende Koordinationsstelle wahrscheinlich durch Anlagerung von Wasser abgesättigt. Erreicht die Pyrolysetemperatur 330 °C, d.h. die erste Zersetzungsstufe des Eisenporphyrins, beginnt sich mit der Abgabe des Chlorliganden das ursprüngliche Fe^{3+} zunehmend in Fe^{2+} umzuwandeln. Parallel dazu sinkt auch die Koordinationszahl des Eisens. Dies führt im Umkehrschluss dazu, dass das koordinierte Wasser wieder freigesetzt wird. Die Detektion von Wasser bei 330 °C fällt daher mit der ersten Zersetzungsstufe des FeTMPP-Cl zusammen (ca. 330 °C). Mit zunehmender Temperatur wird

immer mehr Fe^{3+} zu Fe^{2+} umgewandelt, so dass der Wasseranteil bis zu einem Maximum bei ca. 475 °C ansteigt.

Während der Verlauf des Kohlenstoffmonoxid-Ionenstromes für beide Katalysatoren ähnlich ist, fällt der im Vergleich zu den mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs dreifache CO_2 -Gehalt der unmodifizierten MWCNTs auf. Möglicher Grund hierfür ist, dass bei Handhabung an der Luft Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Carbon-Nanotubes gebildet wurden und diese für den hohen Ionenstrom verantwortlich sind.

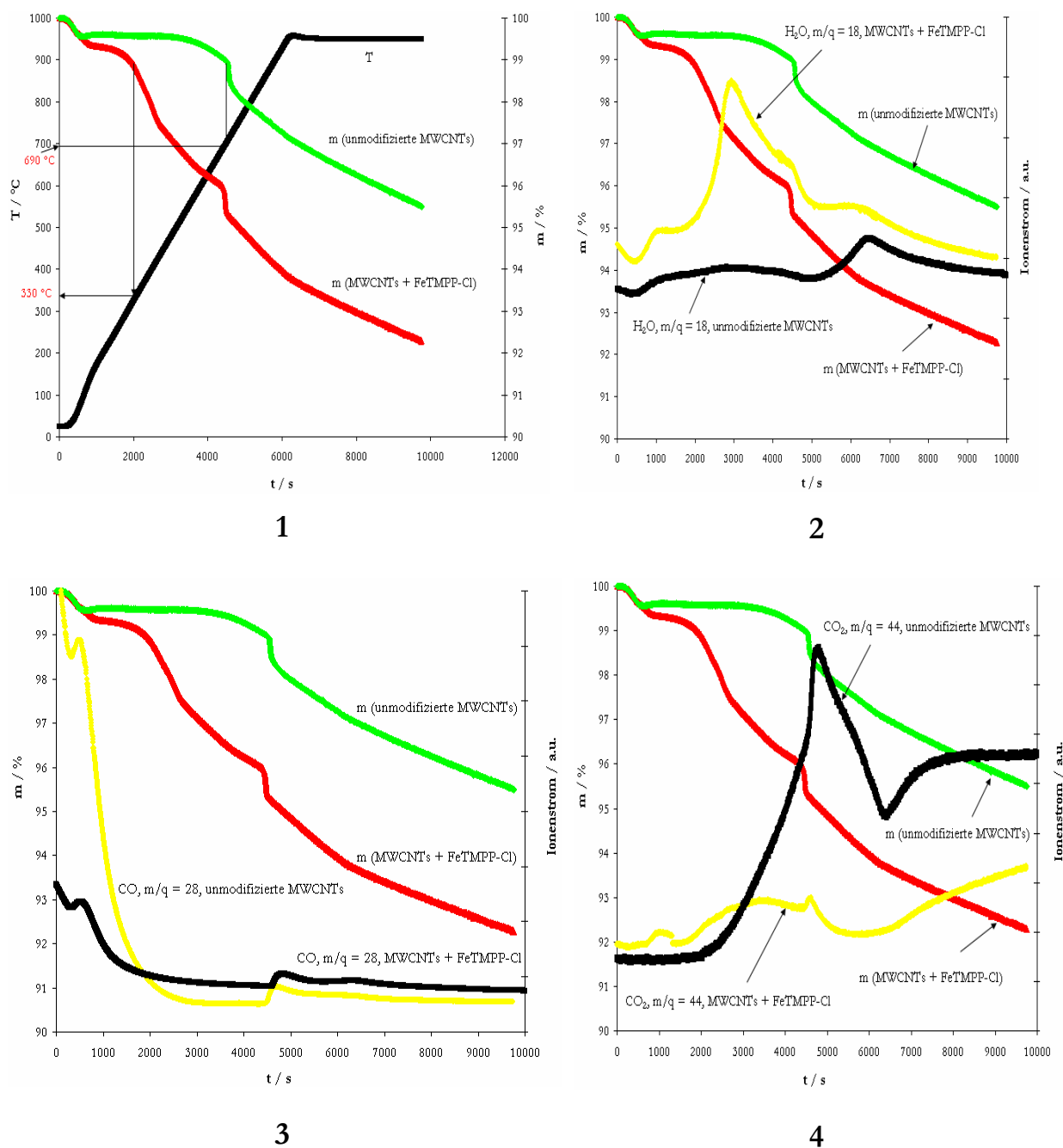


Abbildung 5-62 Während des Aufheizprozesses von unmodifizierten und mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs erhaltene Thermogravimetrische Kurve (1) und Ionenströme mit den Massensignalen $m/q = 18$ (2), $m/q = 28$ (3) und $m/q = 44$ (4).

5.4.1.3 Untersuchung von mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs mit XPS

Der Stickstoffgehalt an der Oberfläche der Katalysatoren spielt eine entscheidende Rolle für die Sauerstoffreduktionsaktivität (vgl. Abschnitt 2.2.2.4). Um ihn zu bestimmen, wurden XPS-Messungen von mit FeTMPP-Cl imprägnierten und bei 250, 550 und 950 °C pyrolysierten MWCNTs durchgeführt. Die dabei erhaltenen Gehalte von Sauerstoff und Stickstoff an der Oberfläche der Katalysatoren sind in Tabelle 5-6 aufgeführt.

Tabelle 5-6 Sauerstoff- und Stickstoffgehalte an der Oberfläche von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNT-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 250, 550 und 950 °C, Ar, 1 h, XPS-Messungen).

T_{pyr} [°C]	N 1s [Gew.-%]	O 1s [Gew.-%]
250	1,07	3,04
550	1,31	2,22
950	0,45	2,39

Die Messdaten zeigen, dass mit steigender Pyrolysetemperatur neben der Aktivität auch der Stickstoffgehalt an der Oberfläche der Katalysatoren zunächst ansteigt. Bei Temperaturen > 750 °C nimmt die Sauerstoffreduktionsaktivität ab, was analog den XPS-Messungen mit einem Abfall der Stickstoffkonzentration korreliert ist. Ein ähnliches Katalysatorsystem untersuchte die Arbeitsgruppe um *Sun*.⁸⁴ Diese imprägnierten Carbon-Black-Träger mit 24 Gew.-% FeTMPP-Cl und bestimmten die Oberflächengehalte von Stickstoff- und Eisen- in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur mittels XPS. Ein Vergleich dieser Messdaten mit den eigenen XPS-Werten aus Tabelle 5-6 zeigt, dass die für Stickstoff und Sauerstoff erhaltenen Messwerte gut mit denen von *Sun et al.* publizierten Daten übereinstimmen (vgl. rot markierten Zahlen in Tabelle 5-7, Seite 156, Ausnahme $T = 550$ °C).

Tabelle 5-7 Eisen- und Stickstoffgehalte von pyrolysierten FeTMPP-Cl/Carbon-Black-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (kursiv: eigene Messungen, normal: Ergebnisse aus⁸⁴).

T_{pyr} [°C]	N 1s [Gew.-%]	O 1s [Gew.-%]	Fe 2p [Gew.-%]
keine Temperaturbehandlung	0,98	3,25	0,18
200	0,92	3,89	0,17
<i>250</i>	<i>1,07</i>	<i>3,04</i>	
400	1,13	3,72	0,23
<i>550</i>	<i>1,31</i>	<i>2,22</i>	
600	1,17	1,68	0,25
700	1,22	2,53	0,27
800	0,99	2,85	0,24
<i>950</i>	<i>0,45</i>	<i>2,39</i>	
1000	0,36	2,98	0,08

Nach den Messdaten von *Sun et al.* stiegen - analog den eigenen XPS-Messungen - sowohl der Stickstoff- als auch der Eisengehalt an der Oberfläche der Katalysatoren mit zunehmender Pyrolysetemperatur zunächst an, erreichten beide einen maximalen Wert bei 700 °C, und fielen für höhere Temperaturen wieder ab.

Die in Abschnitt 5.4.1.2 durchgeführten TG/MS-Messungen haben gezeigt, dass sich in den mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs mit steigender Pyrolysetemperatur zunehmend Kohlenstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen abspalten. Dies führt zu einer Erhöhung des relativen Anteils an Stickstoff mit zunehmender Pyrolysetemperatur. Eine andere Erklärung für die Erhöhung des relativen Anteils an Stickstoff in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur ist eine mit zunehmender Pyrolysetemperatur bessere Verteilung des Porphyrins und damit bessere Sichtbarkeit im XPS.⁴⁹ Bei Temperaturen ≥ 800 °C verringert sich sowohl der relative Anteil an Eisen als auch der an Stickstoff. Wie lässt sich dies erklären?

Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen ist die zentrale FeN_4 -Einheit des Porphyrinmoleküls intakt. Mit steigender Temperatur wird das Eisen schrittweise aus seiner ursprünglichen FeN_4 -Umgebung herausgelöst.¹⁷⁸ Die verbleibenden Stickstoffatome werden als Graphitische-, Pyridinische- und Pyrrol-Stickstoff-Typen in die Kohlenstoffschicht eingelagert. Die eingelagerten Stickstoffatome sind gegen hohe Temperaturen jedoch nicht stabil und können in Form von HCN herausgelöst

werden^{64,107,187}, was eine mögliche Erklärung für den beobachteten Abfall des Stickstoffgehaltes bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C ist. Der Abfall der Eisenkonzentration bei identischen Temperaturen lässt sich mit der Einkapselung der Eisenatome in die Kohlenstoffstruktur erklären, die ab ca. 800 °C beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 5.3) und dafür sorgte, dass die Eisenatome an der Oberfläche nicht mehr nachgewiesen werden können.^{84,109,188}

Die enge Korrelation zwischen dem Eisen- und Stickstoffgehalt an der Oberfläche der Katalysatoren (XPS-Messungen von *Sun et al.*⁸⁴ und der zugehörigen Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs (selbst bestimmt) ist graphisch in Abbildung 5-63 dargestellt. Sowohl der Stickstoff- als auch der Eisengehalt an der Oberfläche der Katalysatoren steigen mit zunehmender Pyrolysetemperatur zunächst an, was eine steigende Sauerstoffreduktionsaktivität zur Folge hat. Für eine bestimmte Temperatur erreichen beide Gehalte einen maximalen Wert, was gleichbedeutend mit der höchsten Sauerstoffreduktionsaktivität ist. Eine weitere Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt zu einer Abnahme der Gehalte an Stickstoff und Eisen und zu einer damit verbundenen Abnahme der Aktivität.

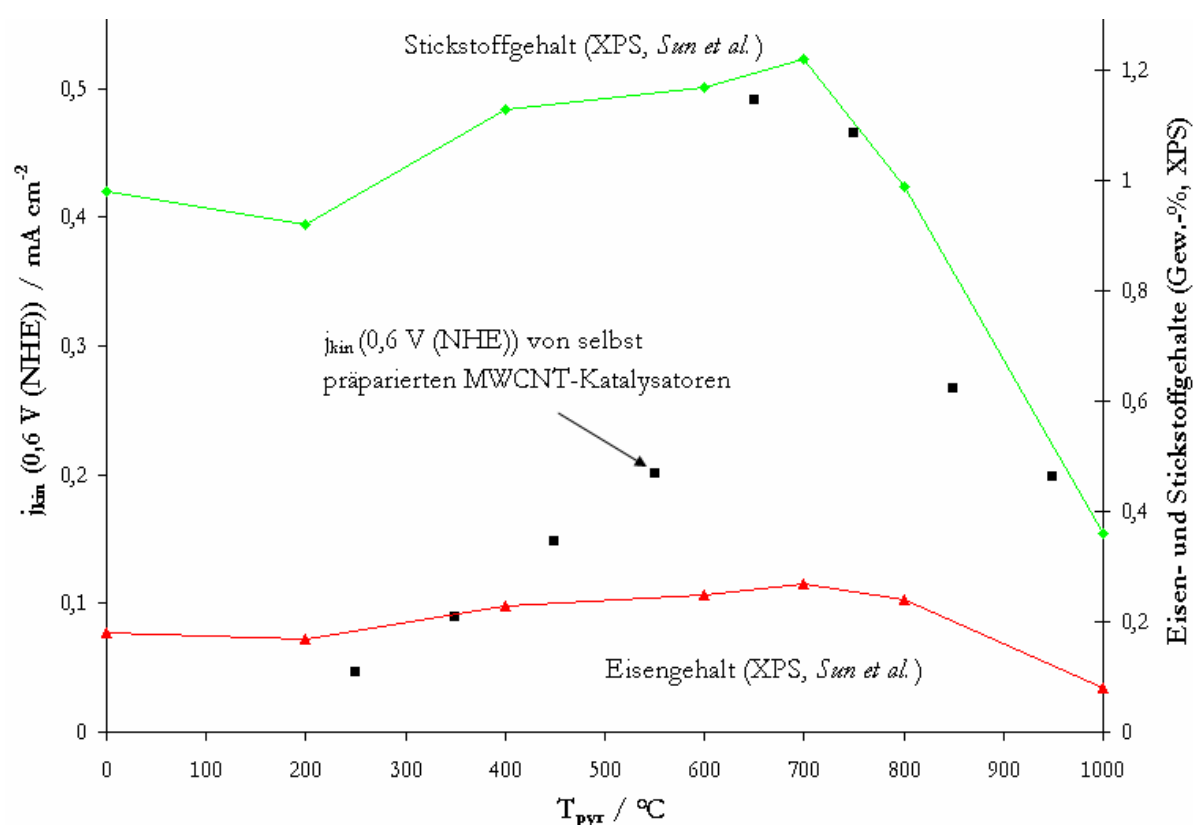


Abbildung 5-63 Zusammenhang zwischen kinetischer Stromdichte von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren (in dieser Arbeit bestimmt) und den Eisen- und Stickstoffgehalten auf der Oberfläche von pyrolysierten FeTMPP-Cl/Carbon-Black-Katalysatoren (nach *Sun et al.*⁸⁴) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

Die Ergebnisse in Abbildung 5-63 machen zudem die Wichtigkeit der Temperatur für den Syntheseprozess der Katalysatoren deutlich. So reicht die Anwesenheit von Eisen und Stickstoff alleine nicht aus, um reaktive Sauerstoffreduktionskatalysatoren herzustellen. Erst im Zusammenspiel mit der Temperatur führen beide Parameter zu aktiven Katalysatoren.

5.4.1.4 Untersuchung von mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs mit TEM

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5.4.1 gezeigt haben, führte eine Zunahme der Pyrolysetemperatur von 750 auf 850 °C zu einer deutlichen Aktivitätsabnahme. Um zu ermitteln, ob dieser Aktivitätsabfall mit der Eisenpartikelgröße in Verbindung steht, wurden beide Katalysatoren mittels TEM untersucht. Obwohl die Aufnahmen keine Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung erlaubten, zeigen die Abbildungen, dass die Pyrolyse bei 750 °C im Vergleich zur Pyrolyse bei 850 °C zu geringeren Eisenpartikeln führt (Abbildung 5-64).

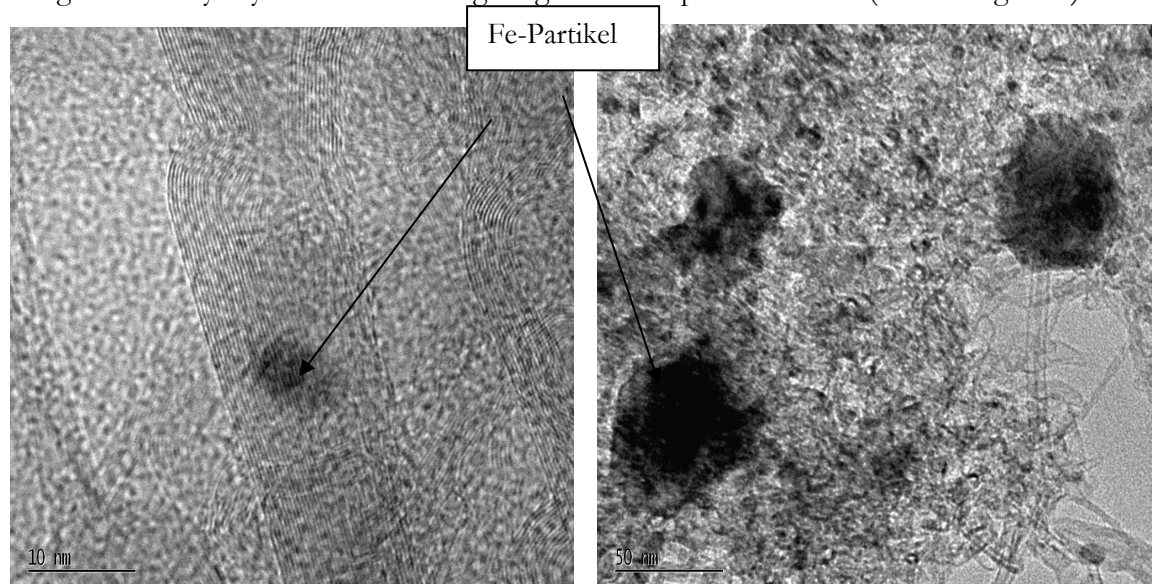


Abbildung 5-64 TEM-Aufnahme eines bei 750 °C (links) und 850 °C (rechts) im Argonstrom pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators (w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h).

Im Folgenden werden Gründe für den Anstieg der Partikelgröße diskutiert. Wie bereits erwähnt, führt ein Überschuss an Eisenpartikeln zur Bildung von Eisenclustern, die keinerlei Aktivität für die Sauerstoffreduktion aufweisen (vgl. Abschnitt 2.2.2.2). Diese Cluster müssten jedoch auch schon bei 750 °C zu sehen sein, da ihre Größe nicht von der Temperatur, sondern nur vom Metallgehalt abhängt (vgl. Abschnitt 2.2.2.2). Ein anderer Erklärungsansatz für die steigende Partikelgröße findet sich in den Untersuchungen von *Herrmann*.¹⁰⁸ So führten höhere Temperaturen (≥ 600 °C für Cobalttetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP)) zu einer Umlagerung der leitfähigen Kohlenstoffmatrix hin zu kleineren Graphitebenen und größeren

Graphitkristalliten. Die Autorin vermutete, dass die Umlagerung an Störstellen der Graphitebene wie z.B. den katalytischen Zentren beginnt. Dadurch wird das jeweilige Metallion freigesetzt und es kommt zur Zusammenlagerung der Metallpartikel. Dies würde die beobachtete Zunahme der Eisenpartikelgröße erklären. Der beginnende Umlagerungsprozess der leitfähigen Kohlenstoffmatrix ist neben dem Abfall der Stickstoff- und Eisenkonzentrationen eine weitere, mögliche Erklärung für den Aktivitätsabfall bei Pyrolysetemperaturen $\geq 750\text{ °C}$. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Umlagerungsprozess für pyrolysierte Katalysatoren auf Basis von FeTMPP-Cl bei höheren Temperaturen ($\geq 750\text{ °C}$) stattfindet als für analoge Katalysatoren auf Basis von CoTMPP, da der beobachtete Aktivitätsabfall und der Anstieg der Eisenpartikelgröße erst bei Temperaturen $\geq 750\text{ °C}$ beobachtet wird. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 5.4.3 genauer eingegangen. Ein weiterer Hinweis auf die Umlagerung der Kohlenstoffmatrix findet sich in den TG/MS-Daten von unmodifizierten und mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs. Bei Temperaturen um 700 °C zeigten beide Proben einen annähernd linearen Massenabfall, der mit einem Anstieg des Kohlenstoffmonoxid-Ionenstromes verknüpft war (Abbildung 5-62, Seite 154). *Hermann* konnte zeigen, dass parallel zur Umlagerung der Kohlenstoffmatrix amorpher Kohlenstoff abgebaut wurde.¹⁰⁸

So könnte dieser Anstieg des Kohlenstoffmonoxid-Ionenstromes möglicherweise auf eine Reaktion des entstehenden amorphen Kohlenstoffs mit dem ebenfalls vorhandenen Kohlenstoffdioxid nach dem Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung 5-2, Seite 146) zurückgeführt werden und damit eine weitere Bestätigung für den Umverteilungsprozess der Kohlenstoffmatrix sein.

5.4.2 FeTMPP-Cl imprägnierte, mit C_6N_{16} vorbehandelte MWCNTs

Die Ergebnisse in Abbildung 5-56 auf Seite 146 haben gezeigt, dass eine Vorbehandlung der MWCNTs mit der stickstoffreichen Vorläuferverbindung C_6N_{16} sowohl das Aktivitäts- als auch das Selektivitätsverhalten von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren beeinflusst. Die Untersuchungen damals wurden nur bei zwei Pyrolysetemperaturen durchgeführt. Im Folgenden werden die Untersuchungen auf mehrere Pyrolysetemperaturen ausgedehnt.

Wie die Ergebnisse an pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren zeigen, führt die Vorbehandlung mit C_6N_{16} vor allem für Pyrolysetemperaturen $\geq 750\text{ °C}$ zu einer - im Vergleich zu den nicht mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs - höheren Sauerstoffreduktionsaktivität und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion (Abbildung 5-65, Seite 160). Dagegen wirkt sich die C_6N_{16} -Vorbehandlung für eine Pyrolysetemperatur von 650 °C kaum auf die resultierende Aktivität aus.

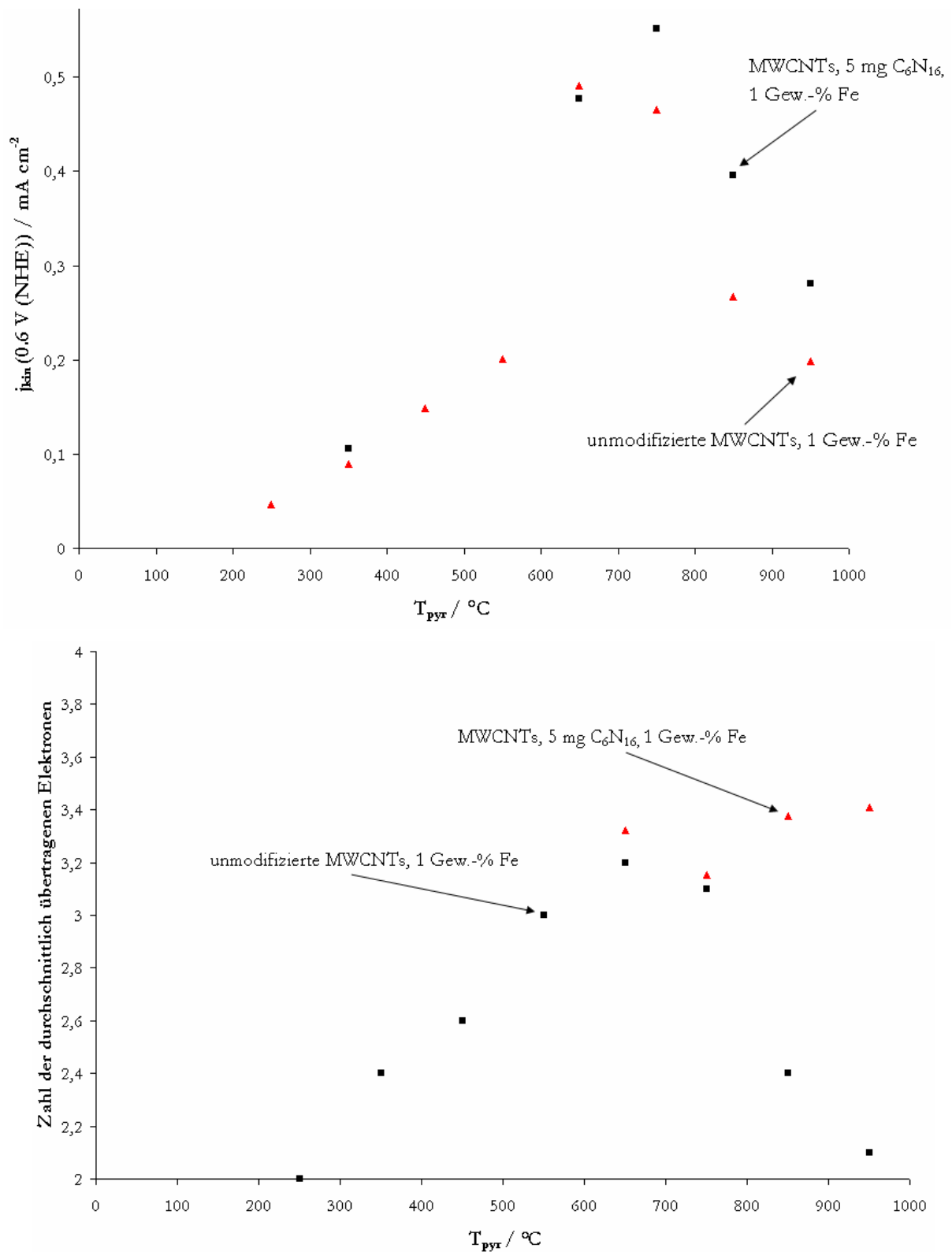


Abbildung 5-65 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit 5 mg C_6N_{16} (250 $^\circ\text{C}$, Ar, 1 h) und anschließende Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen auf die Sauerstoffreduktionsaktivität (obere Graphik) und -Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion (untere Graphik) (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Die Diskussion zum Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten, unterschiedlich vorbehandelten MWCNTs wird im Folgenden auf Grundlage von drei unterschiedlichen Ansätzen geführt: Im ersten Ansatz werden die Ergebnisse ohne Berücksichtigung der eingebrachten Eisen-Stickstoff-Zentren und der postulierten Aktivzentren alleine auf Grundlage der Reaktivität der Nanotubes diskutiert. In den anderen Ansätzen wird die Diskussion dann unter Berücksichtigung der postulierten Aktivzentren in mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten Kohlenstoffen geführt, wobei die Ergebnisse einmal auf Grundlage eines Aktivzentrum ohne Beteiligung des Eisens und einmal mit Beteiligung des Eisens diskutiert werden. Hauptaugenmerk bei der Diskussion liegt in der Beantwortung der Frage, ob sich die in Abbildung 5-63 erhaltenen Messergebnisse mit den in der Literatur postulierten Aktivzentren in Einklang bringen lassen.

5.4.2.1 Reaktivität des Trägermaterials

Wie in Abschnitt 2.3.4 bereits erwähnt, weisen MWCNTs auch ohne anschließende Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren eine Sauerstoffreduktionsaktivität auf. Die Aktivzentren der Nanotubes für die Sauerstoffreduktion liegen in den Kantenplätzen der Graphitschicht oder in Defekten (z.B. Löcher) der Röhren.¹²⁵⁻¹²⁹ Untersuchungen haben ergeben, dass die Aktivzentren in den meisten Fällen mit sauerstoffhaltigen Gruppen dekoriert sind, die einen Elektronentransfer zum Aktivzentrum erschweren und damit die Reduktionsrate herabsetzen können.¹²⁸ Mit zunehmender Temperatur werden die störenden Gruppen entfernt, wodurch der Elektronentransfer zum Aktivzentrum hin erleichtert wird, was - analog den Messergebnissen zu einer Erhöhung der Sauerstoffreduktionsaktivität führt (Abbildung 5-63).¹²⁶ Im Einklang mit dieser Erklärung nimmt der Gehalt des Sauerstoffs an der Oberfläche der Katalysatoren mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab (Tabelle 5-6, Seite 155). Zu hohe Temperaturen führen zu strukturellen Veränderungen in der Struktur der MWCNTs, wodurch die Anzahl der reaktiven Kantenplätze und damit verbunden die Aktivität abnimmt. Grund für die strukturellen Änderungen sind Hochtemperatur-Effekte (Annealing), die die Zahl der Defekte der Nanotubes (z.B. Löcher) verringern. Temperaturen um 1700 °C führten gar zu einer annähernd defektfreien Carbon-Nanotubes-Struktur ohne Kantenplätze.¹²⁶ Um die Reaktivität der Nanotubes in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, wurden unmodifizierte Nanotubes bei verschiedenen Temperaturen im Inertgasstrom pyrolysiert (Abbildung 5-66, Seite 162). Dabei

zeigt sich, dass die Temperaturbehandlung bei 350 und 650 °C - entgegen den Messergebnissen - keinen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsaktivität der MWCNTs besitzt. Die beobachtete Aktivitätszunahme in diesem Bereich kann daher auf die eingebrachten Eisen-Stickstoff-Zentren und die Temperaturbehandlung zurückgeführt werden. Analog zu den Messergebnissen nimmt die Sauerstoffreduktionsaktivität der bei 850 °C vorbehandelten MWCNTs im Vergleich zu den bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen behandelten MWCNTs ab. Der in den Messungen beobachtete Aktivitätsabfall bei der gleichen Temperatur kann daher auch auf die MWCNTs zurückgeführt werden. Mögliche Erklärung für diesen Aktivitätsabfall ist die mit steigender Temperatur abnehmende Zahl der reaktiven Kantenplätze.

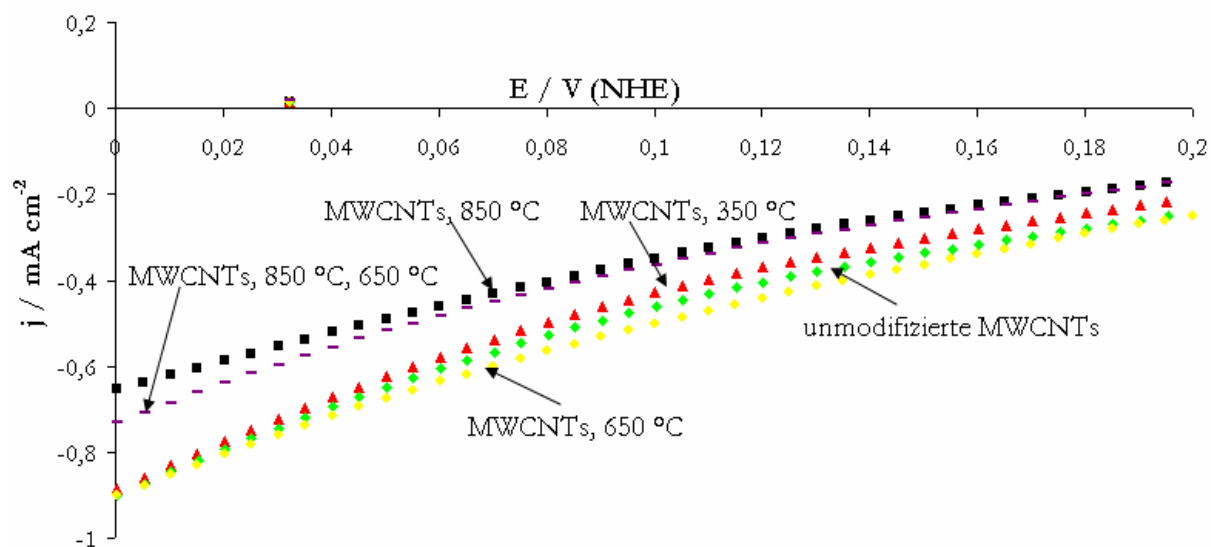


Abbildung 5-66 Polarisationskurven von unmodifizierten, bei verschiedenen Temperaturen im Argonstrom behandelten MWCNTs (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, U(Elektrode): 1600 rpm)

5.4.2.2 Aktivzentrums ohne Beteiligung des Eisens

Wird in den Imprägnierungskatalysatoren ein metallfreies Aktivzentrum angenommen, so lassen sich die erhaltenen Aktivitäten in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur wie folgt erklären (vgl. auch Abschnitt 2.2.1.1):

Während der Pyrolyse wird durch die Zersetzung des Porphyrinkomplexes eine leitende Kohlenstoffmatrix mit eingelagerten Stickstoffatomen als katalytisch aktives Zentrum gebildet.⁵⁰⁻⁶⁰

Mit zunehmender Pyrolysetemperatur wird mehr Stickstoff in die Kohlenstoffmatrix eingelagert, wodurch sowohl die Aktivität als auch die Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion steigen. Mögliche Gründe für die Zunahme der Aktivität mit steigendem Stickstoffgehalt wurden in Abschnitt 2.2.1.1 diskutiert. Für diese Theorie spricht die Zunahme der Stickstoffgehaltes in den Katalysatoren mit steigender Pyrolysetemperatur (Tabelle 5-7, Seite 156) und die enge

Korrelation zwischen Stickstoffgehalt und Sauerstoffreduktionsaktivität (Abbildung 5-63, Seite 157). Ab Temperaturen um 750 °C nimmt die katalytische Aktivität der Katalysatoren mit der Temperatur signifikant ab. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Abnahme der für die Sauerstoffreduktion reaktiven Kantenplätze bei hohen Temperaturen (≥ 700 °C),¹²⁶ was sowohl die Abnahme der Aktivität als auch die der Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion erklärt, da die Sauerstoffreduktion an den Kantenplätzen der Graphitschicht bevorzugt direkt abläuft.⁶⁴ Eine andere Erklärung ist die schon beschriebene Umlagerung der während der Pyrolyse gebildeten Kohlenstoffmatrix und der damit einhergehende Anstieg in der Größe der für die Sauerstoffreduktion unreaktiven Graphitkristallite (vgl. Abschnitt 2.2.2.5).¹⁰⁸

Schwieriger ist unter Annahme eines metallfreien Aktivzentrums zu erklären, warum sich eine Vorbehandlung der MWCNTs mit C_6N_{16} (und eine Steigerung des Stickstoffgehaltes) nur für Pyrolysetemperaturen ≥ 750 °C auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren auswirkt, während sowohl das Aktivitäts- als auch das Selektivitätsverhalten bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion für niedrigere Temperaturen annähernd unbeeinflusst von der Vorbehandlung bleibt (Abbildung 5-67).

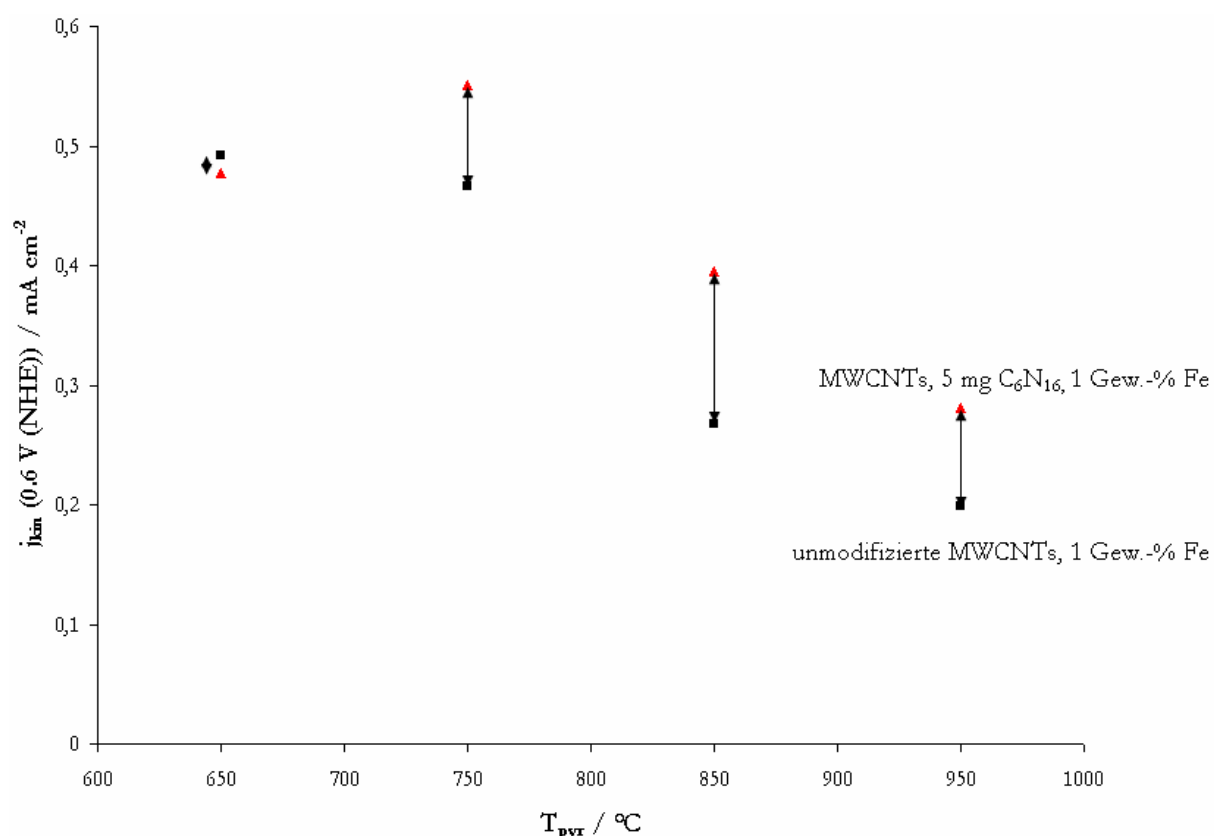


Abbildung 5-67 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit 5 mg C_6N_{16} (250 °C, Ar, 1 h) auf eine Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Diese Ergebnisse lassen sich kaum mit den Vorstellungen eines metallfreien Aktivzentrums in Einklang bringen. So würde man erwarten, dass sich eine Zunahme des Stickstoffgehaltes auf alle Pyrolysetemperaturen auswirken sollte. Es erscheint unverständlich, warum dies nur bei Temperaturen $> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Fall sein sollte. Zumal eingelagerter Stickstoff bei hohen Temperaturen aus den Nanotubes als HCN entfernt wird.^{64,107,187} Mit Zunahme des Stickstoffgehalts nehmen die Spannungen in den Nanotubes zu, so dass dieser Prozess in den mit C_6N_{16} vorbehandelten MWCNTs im Vergleich zu den unmodifizierten MWCNTs noch leichter erfolgen sollte. Daher würde man bei diesen hohen Temperaturen im Vergleich zu den Nanotubes ohne Vorbehandlung mit C_6N_{16} sogar eher eine niedrigere Sauerstoffreduktionsaktivität erwarten, was entgegen der Messergebnisse ist.

5.4.2.3 Aktivzentrums mit Beteiligung des Eisens

Nach den Untersuchungen von *Dodelet et al.* sind in jedem Sauerstoffreduktionskatalysator auf Basis von Eisen-Stickstoff-Zentren simultan zwei Aktivzentren der allgemeinen Formel FeN_2/C und FeN_4/C vorhanden.^{73,87} In Abbildung 5-68 auf Seite 165 ist das Verhältnis beider Aktivzentren für einen Katalysator auf Basis von FeTMPP-Cl in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur dargestellt. Bei Temperaturen um $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt - wie aufgrund der Struktur des Porphyrins zu erwarten - fast ausschließlich das FeN_4/C -Aktivzentrum vor. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Anteil des FeN_2/C -Aktivzentrums immer mehr zu, während gleichzeitig der Anteil des FeN_4/C -Aktivzentrums geringer wird. Im Vergleich der beiden postulierten Aktivzentren, wird das FeN_2/C -Aktivzentrum als reaktiver und selektiver bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion postuliert, obwohl das in kürzlich erschienenen Arbeiten bezweifelt wurde.⁷⁴ Wie ein Vergleich mit den in dieser Arbeit bestimmten kinetischen Strömen zeigt, korreliert der beobachtete Aktivitätsverlauf in guter Übereinstimmung mit dem von *Dodelet* gefundenen Auftreten des FeN_2/C -Aktivzentrums, was sowohl den Anstieg der Aktivität als auch der Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion mit zunehmender Pyrolysetemperatur erklären würde (Abbildung 5-68, Seite 165). Bei einer Temperatur von $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der Anteil des FeN_2/C -Zentrums im Verhältnis der beiden Aktivzentren maximal. Dies ist umgekehrt auch die Temperatur, bei der für die untersuchten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren die maximale Aktivität und Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion gemessen wurde. Bei Temperaturen $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ nimmt der Anteil des FeN_2/C -Aktivzentrums im Verhältnis der beiden Aktivzentren wieder ab, was mit einer gleichzeitigen Aktivitäts- und Selektivitätsabnahme verknüpft ist. Die Bildung des FeN_2/C -Aktivzentrums erfolgt bevorzugt an den Kantenplätzen der Graphitschicht bzw. zwischen den Graphitschichten, was die im vorherigen Abschnitt erwähnte Steigerung der Aktivität mit Zunahme der Kantenplätze erklärt.

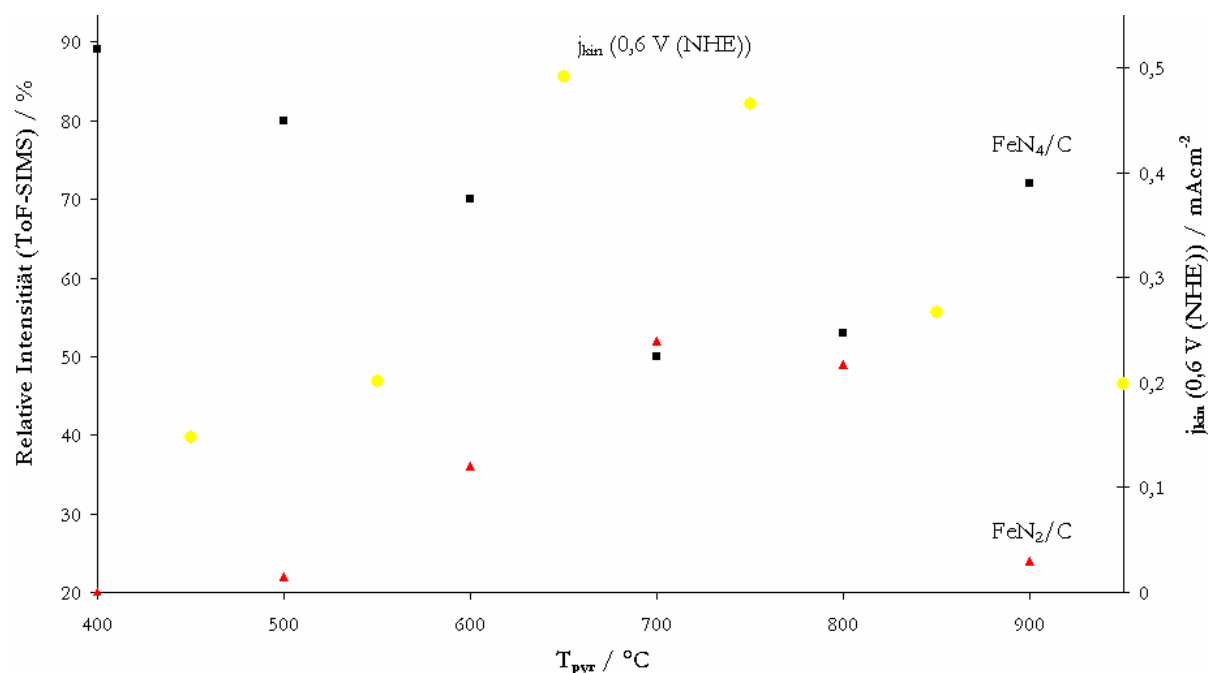


Abbildung 5-68 Zusammenhang zwischen dem Auftreten der FeN₂/C- und FeN₄/C-Aktivzentren (nach Dodelet *et al.*¹³) und der gemessenen kinetischen Stromdichte von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren (eigene Messungen, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Medard *et al.* vermuteten, dass sich der Anteil des im Vergleich zum FeN₄/C-Aktivzentrums reaktiveren und selektiveren FeN₂/C-Aktivzentrums im Verhältnis beider Aktivzentren mit zunehmendem Stickstoff-Anteil erhöht.⁸⁰ Dieser Ansatz bietet eine mögliche Erklärung für das veränderte Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der mit FeTMPP-Cl und C₆N₁₆ vorbehandelten MWCNTs. Ohne zusätzlichen Eintrag von Stickstoff in den Syntheseprozess ist das Porphyrin die einzig mögliche Stickstoffquelle. Für die mit C₆N₁₆ und FeTMPP-Cl imprägnierten Proben stehen dagegen zwei Stickstoffquellen zur Verfügung: der Stickstoff aus dem Porphyrin und der Stickstoff aus dem C₆N₁₆. Dadurch steigt der Stickstoffgehalt und - nach den Vermutungen von Medard *et al.* - der Anteil des FeN₂/C-Aktivzentrums im Verhältnis beider Aktivzentren an, was wiederum zu einer steigenden Aktivität und Selektivität der Katalysatoren führt.

Betrachtet man sich die Ergebnisse in Abbildung 5-67, Seite 163, so scheint es so zu sein, dass sich der Stickstoffgehalt nur für Pyrolysetemperaturen ≥ 750 °C auf das Verhältnis der beiden Aktivzentren und damit verbunden auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der Katalysatoren auswirkt. Dagegen scheint das Verhältnis beider Aktivzentren für Temperaturen ≤ 650 °C vom Stickstoffgehalt unabhängig zu sein.

Dieses Verhalten lässt sich am ehesten mit der früheren Vorstellung über die Aktivzentren in Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen erklären. So ging man ebenfalls von zwei Aktivzentren aus, die sich jedoch unabhängig voneinander bildeten und nicht simultan auftraten.⁸⁷ Niedrige Pyrolysetemperaturen führten zur Bildung eines Tieftemperatur-Aktivzentrums mit der allgemeinen Formel FeN_4/C , während höhere Pyrolysetemperaturen zur Bildung eines Hochtemperatur-Aktivzentrums, FeN_2/C , führten. Die Struktur und die postulierten Aktivzentren waren dabei identisch zu den später postulierten FeN_2/C - bzw. FeN_4/C -Aktivzentren. Diese Vorstellung über die Aktivzentren führt zu folgendem Erklärungsansatz der Ergebnisse:

Das katalytische Verhalten der Katalysatoren auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs ohne Vorbehandlung mit C_6N_{16} wird bei Temperaturen unter 700 °C alleine durch das FeN_4/C -Aktivzentrum und damit durch die ursprüngliche FeN_4 -Struktur des Porphyrins bestimmt. Bei 330 °C spalten sich nach den TG/MS-Untersuchungen die Methoxygruppen des Porphyrins ab. Parallel dazu beginnen der Karbonisierungsprozess und die Bildung der Kohlenstoffmatrix, in die das FeN_4/C -Aktivzentrum eingebettet ist. Bei Temperaturen um 700 °C zersetzt sich das Porphyrin. Die Tatsache, dass dies auch die Temperatur ist, bei der sowohl die Aktivität als auch die Selektivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs abfallen, deutet darauf hin, dass im FeN_4/C -Aktivzentrum die ursprüngliche FeN_4 -Grundeinheit des Porphyrins weiter vorhanden ist. Die Zersetzung der FeN_4 -Grundeinheit und damit verbunden des FeN_4/C -Aktivzentrums führt für höhere Pyrolysetemperaturen ≥ 800 °C zum beobachteten Aktivitäts- und Selektivitätsabfall. Für die mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten und pyrolysierten MWCNTs wird das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten daher vor allem durch das FeN_4/C -Aktivzentrum bestimmt. Dagegen wird das FeN_2/C -Aktivzentrum in nur geringem Ausmaß gebildet. Anders verhält es sich, wenn die MWCNTs vor der Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren mit C_6N_{16} vorbehandelt werden und dadurch die Stickstoff-Menge im Vergleich zu den unbehandelten MWCNTs erhöht wird. Am Aktivitätsverhalten unter 700 °C ändert sich dabei nichts, da wiederum die eingebrachte FeN_4 -Grundeinheit des Porphyrins und das FeN_4/C -Aktivzentrum für die Aktivität bei niedrigen Temperaturen verantwortlich sind. Durch die Einbringung des zusätzlichen Stickstoffs wird bei hohen Temperaturen (> 700 °C) auch das FeN_2/C -Aktivzentrum vermehrt gebildet, wodurch sich sowohl die Aktivität als auch Selektivität der Katalysatoren erhöht.

5.4.3 FeTMPP-Cl imprägnierte, bei 850 °C vorbehandelte MWCNTs

Die Ergebnisse in Abbildung 5-57 auf Seite 148 deuteten auf eine direkte Korrelation zwischen dem Anstieg des Massenverlustes (von 5 auf annähernd 30 %) und dem Aktivitätsabfall von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs bei Pyrolysetemperaturen ≥ 850 °C hin. Versuche an unmodifizierten MWCNTs ohne Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren haben gezeigt, dass dieser Massenverlust auf das thermische Verhalten der MWCNTs selbst zurückzuführen war (siehe Abbildung 5-66, Seite 162). Der Grund für den Anstieg des Massenverlustes liegt möglicherweise in herstellungsbedingten Verunreinigungen, wie z.B. polyaromatische Rückstände, begründet, die bei diesen hohen Temperaturen entfernt werden können. Analoge Temperaturbehandlungen an einem kommerziellen Ruß-Träger (Vulcan XC-72R) konnten zeigen, dass der Massenverlust unabhängig von der Temperatur bei ca. 5 % lag und ein analoger Anstieg des Massenverlustes auf 30 % bei 850 °C nicht auftrat.

Im Folgenden wurde untersucht, welche Bedeutung der signifikante Anstieg des Massenverlustes und die Entfernung der polyaromatischen Rückstände auf eine anschließende Modifizierung der MWCNTs mit Eisen-Stickstoff-Zentren haben. Hierzu wurden MWCNTs bei 850 °C im Inertgasstrom pyrolysiert, mit FeTMPP-Cl imprägniert und anschließend bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert. Ferner führt eine Temperaturbehandlung bei 850 °C im Inertgasstrom nachweislich zur Entfernung sauerstoffhaltiger Gruppen auf der Nanotubes-Oberfläche (Abbildung 5-69).¹⁸⁹⁻¹⁹¹ Untersuchungen von *Compton et al.* konnten zeigen, dass die Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen auf den reaktiven Kantenplätzen der Graphitschicht den Elektronentransfer zu den Aktivzentren erschwerte und die Aktivität der Katalysator dadurch erniedrigt wurde.¹²⁶⁻¹²⁹

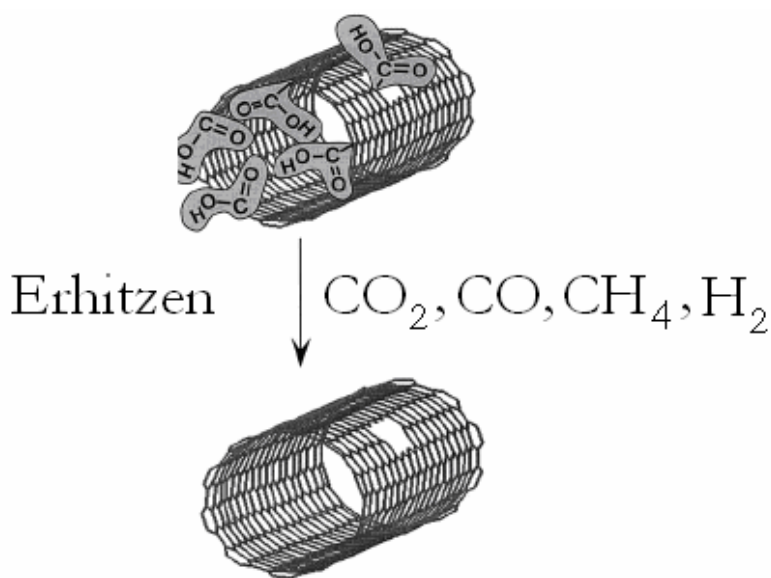


Abbildung 5-69 Blockierung der reaktiven Enden von MWCNTs durch Sauerstoffgruppen und deren Entfernung durch eine Temperaturbehandlung.¹⁹¹

Es war des Weiteren von Interesse zu untersuchen, wie sich die Entfernung der Sauerstoffgruppen auf die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs auswirkt.

Abbildung 5-70 zeigt das Zyklovoltammogramm von unmodifizierten MWCNTs vor und nach einer Temperaturbehandlung bei 850 °C im Inertgasstrom. Wie deutlich zu erkennen ist, führt die Temperaturbehandlung zu einer Reihe sehr deutlich ausgeprägter Redox-Peaks vor, die vorher noch nicht vorhanden waren. Über ihre Ursachen kann nur spekuliert werden. So ist es zum einen möglich, dass die Peaks von elektronischen Übergängen der MWCNTs selbst kommen. Eine andere Möglichkeit sind herstellungsbedingte Verunreinigungen in den Nanotubes, wie z.B. Metallpartikel, die durch die Behandlung freigesetzt werden.

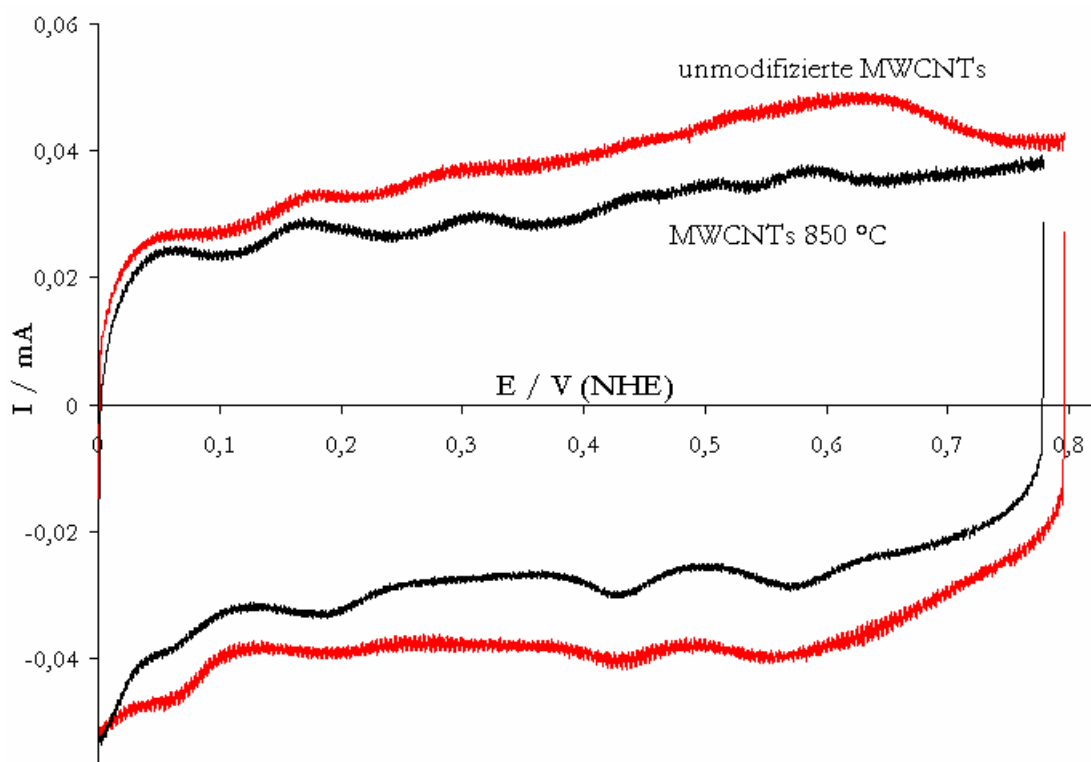


Abbildung 5-70 Zyklovoltammogramm von unmodifizierten und bei 850 °C im Inertgasstrom behandelten MWCNTs (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT).

TEM-Aufnahmen von MWCNTs vor und nach der Temperaturbehandlung bei 850 °C sind in Abbildung 5-71 auf Seite 169 gezeigt. Vor der Temperaturbehandlung sind die Nanotubes mit einer amorphen Kohlenstoffschicht aus überwiegend polyaromatischen Resten bedeckt. Die Tatsache, dass die Redox-Peaks vor der Temperaturbehandlung nicht auftreten, deutet daraufhin, dass die die Nanotubes umgebende polyaromatische Schicht das elektrochemische Verhalten der MWCNTs möglicherweise beeinflusst und überdeckt. Anders verhält es sich nach der

Temperaturbehandlung der MWCNTs bei 850 °C. Wie die TEM-Aufnahme zeigt, führt dies zu einer deutlichen Verringerung der (schützenden) Kohlenstoffschicht, weshalb das charakteristische Redox-Verhalten der MWCNTs wieder hervortritt.

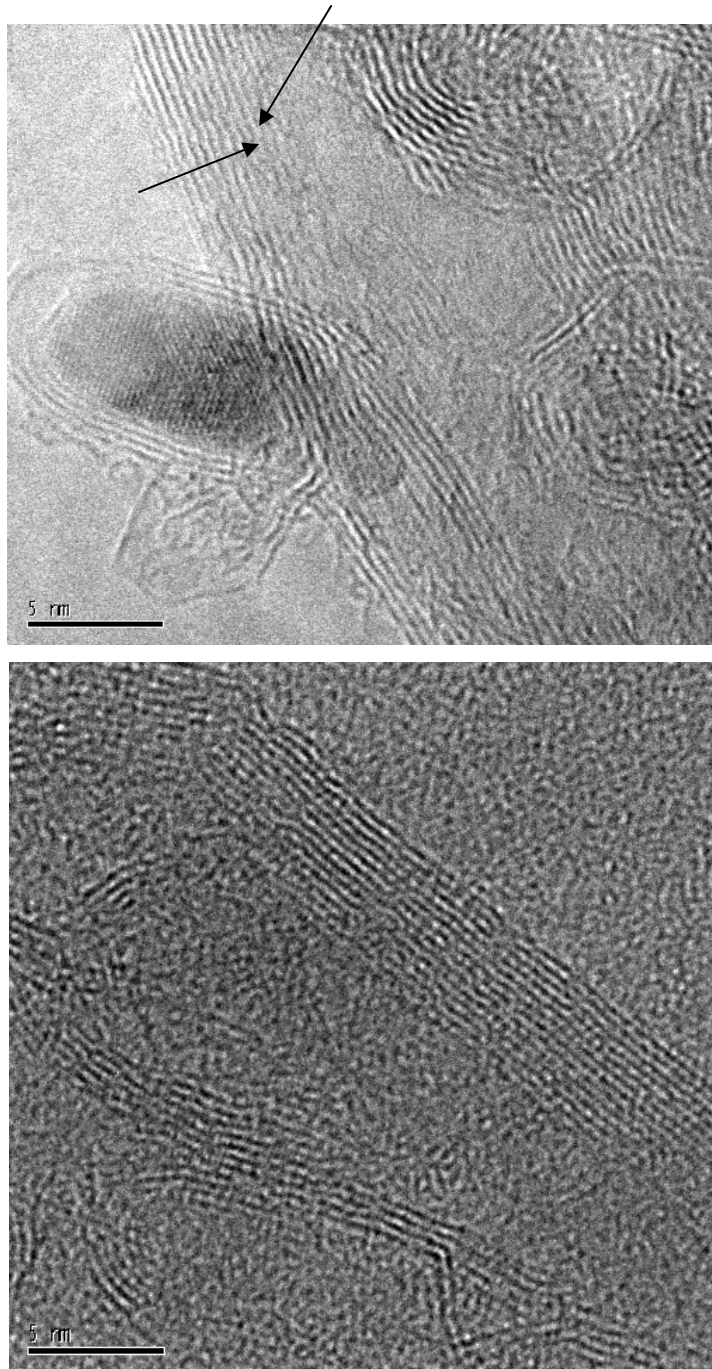


Abbildung 5-71 TEM-Aufnahmen von unmodifizierten MWCNTs vor (obere Graphik) und nach einer Temperaturbehandlung bei 850 °C im Argonstrom (untere Graphik)

Im Folgenden wurden die bei 850 °C vorbehandelten MWCNTs durch Imprägnierung mit FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei verschiedenen Temperaturen im Inertgasstrom behandelt. In Abbildung 5-72 auf Seite 170 sind die Zyklovoltammogramme der pyrolysierten Katalysatoren für verschiedene Pyrolysetemperaturen dargestellt. Dabei fällt auf, dass die charakteristischen Peaks der unmodifizierten MWCNTs in den bei 650 °C pyrolysierten

Katalysatoren kaum noch zu erkennen sind. Dies lässt darauf schließen, dass die sich während der Pyrolyse ausbildende Kohlenstoffmatrix (vgl. Abschnitt 2.2.2.5) die charakteristischen Peaks der nicht mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs überdeckt. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur treten die charakteristischen Redox-Peaks immer deutlicher hervor. Bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C schließlich ähnelt das aufgenommene Zyklovoltammogramm dem der MWCNTs ohne Eisen-Stickstoff-Modifizierung. Dies lässt sich mit der von *Hermann* postulierten Umgruppierung und dem damit verbundenen Aufbrechen der Kohlenstoffmatrix erklären. An Hand der Ergebnisse lässt sich für den Beginn der Umgruppierung und dem Aufbrechen der Kohlenstoffmatrix von FeTMPP-Cl basierten Katalysatoren eine Temperatur ≥ 750 °C ableiten, die höher liegt als für Katalysatoren auf Basis von CoTMPP (600 bis 700 °C).¹⁰⁸

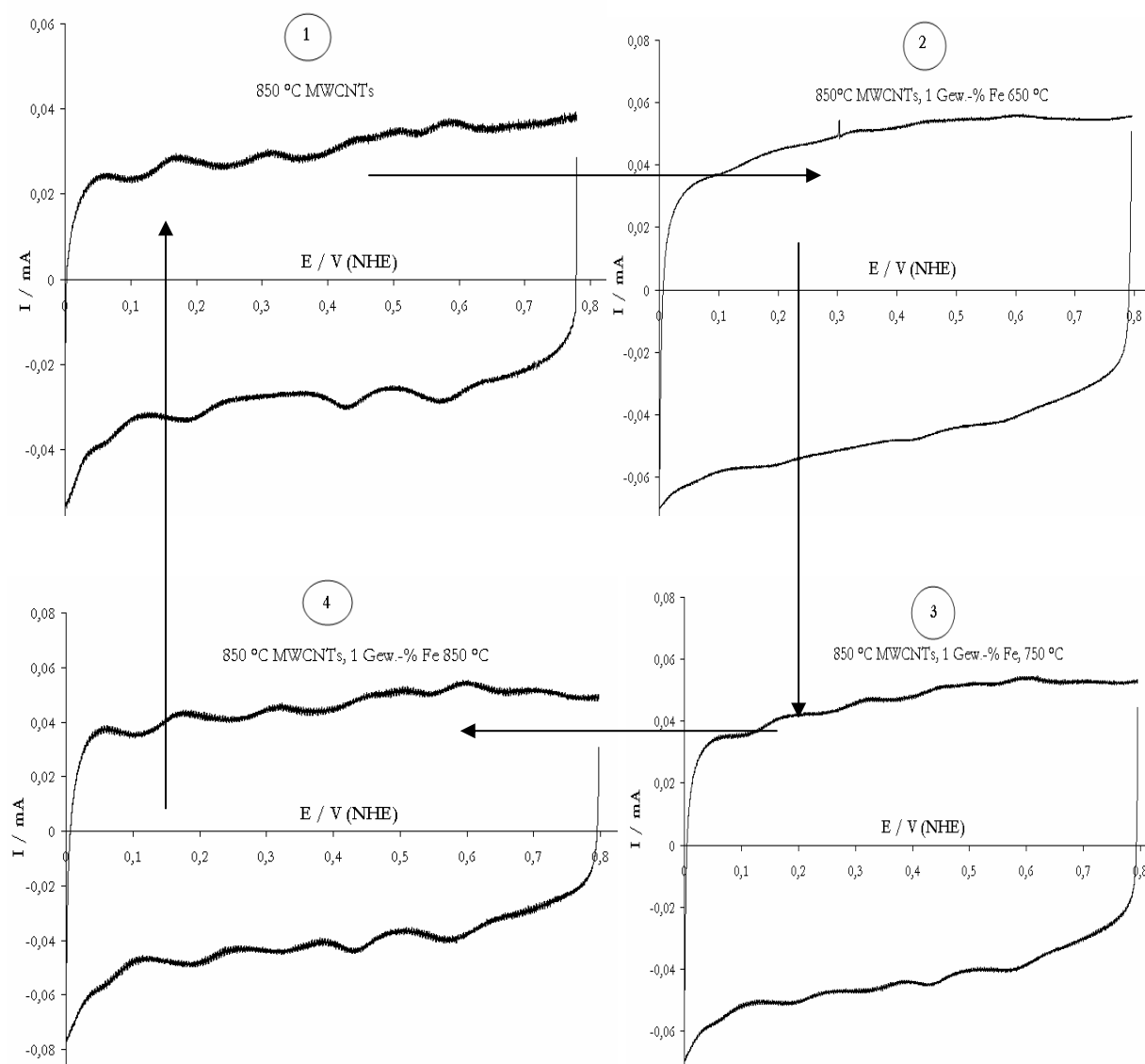


Abbildung 5-72 Zyklovoltammogramme von FeTMPP-Cl/850 °C MWCNTs-Katalysatoren nach der Behandlung im Inertgasstrom in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Die in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bestimmten Aktivitäten und Selektivitäten von pyrolysierten FeTMPP-Cl/850 °C-MWCNTs-Katalysatoren sind in Abbildung 5-73 dargestellt.

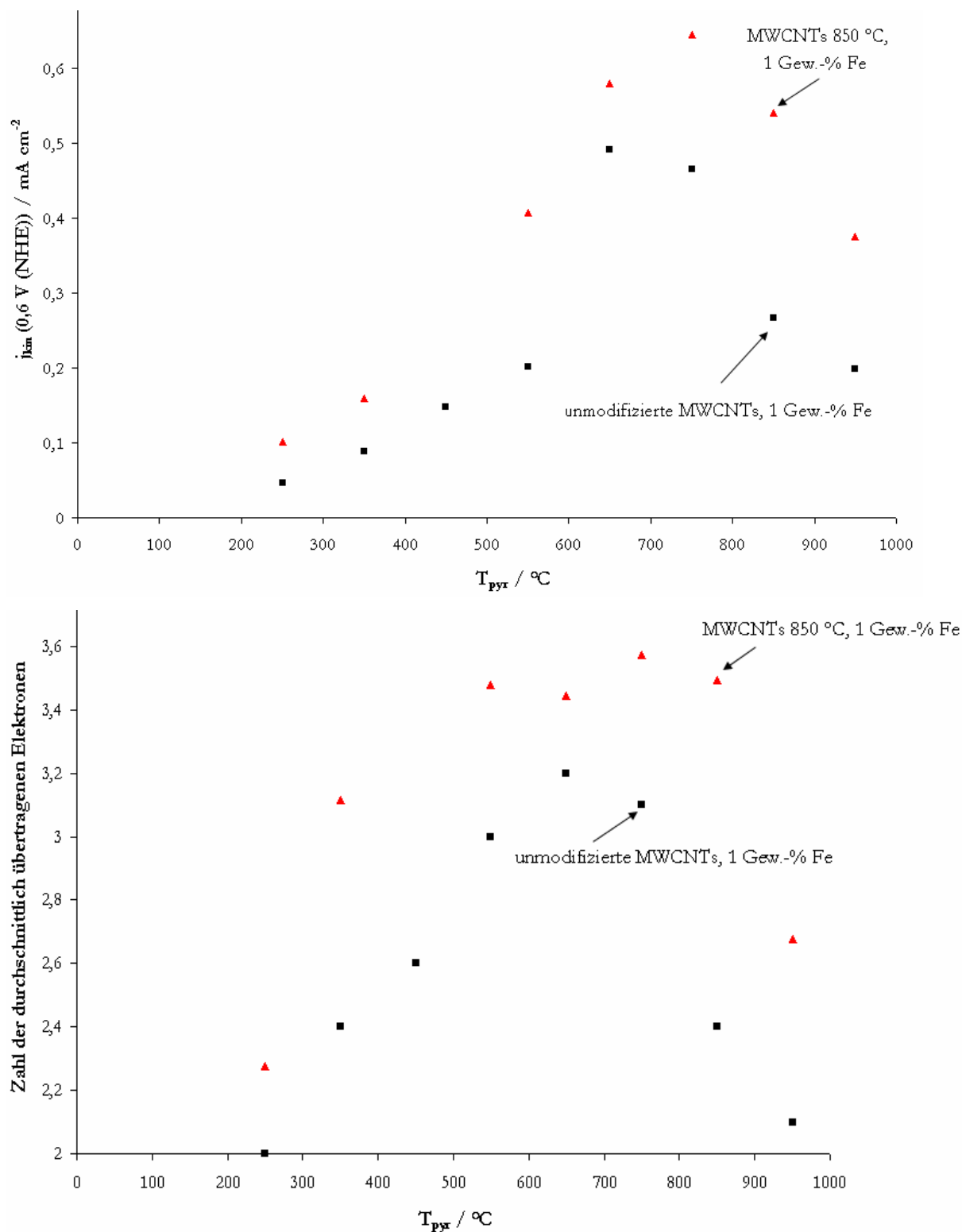


Abbildung 5-73 Einfluss einer Vorbehandlung der MWCNTs bei 850 °C (Ar, 1 h) auf das Aktivitäts- (obere Graphik) und Selektivitätsverhalten (untere Graphik) von pyrolysierten FeTMPP-Cl/850 °C-MWCNTs in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Imprägnierung der bei 850 °C vorbehandelten MWCNTs mit FeTMPP-Cl zu Katalysatoren mit deutlich höheren Aktivitäten und Selektivitäten bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion führt als die analoge Imprägnierung von unmodifizierten MWCNTs.

Hierfür lassen sich mehrere Gründe anführen.

Die Temperaturbehandlung führt zur Entfernung sauerstoffhaltiger Gruppen auf der MWCNTs-Oberfläche und an den reaktiven Kantenplätzen. Dadurch wird der Elektronentransfer zu den Aktivzentren hin erleichtert. *Compton et al.* konnten zeigen, dass die Sauerstoffgruppen bevorzugt an den Kantenplätzen der Graphitschicht und damit an Stellen gebildet werden, an denen bevorzugt die Bildung des FeN₂/C-Aktivzentrums erfolgt.¹²⁶⁻¹²⁹ Es ist daher denkbar, dass durch die Entfernung der Sauerstoffgruppen mehr Porphyrinmoleküle an den reaktiven Kantenplätzen der Graphitschicht adsorbiert werden und damit das Verhältnis der beiden FeN₂/C- und FeN₄/C-Aktivzentren zugunsten des aktiveren und bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion selektiveren FeN₂/C-Aktivzentrums verschoben wird. Die Entfernung der Sauerstoffgruppen führt durch die vorrangige Bildung von π -Bindungen (C=C) ferner dazu, dass die MWCNTs-Oberfläche basischer wird, wodurch die Porphyrinmoleküle im Vergleich zu den nicht vorbehandelten MWCNTs homogener verteilt werden können. Eine andere Erklärung für die höhere Aktivität der bei 850 °C vorbehandelten und mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs ist die Entfernung der die Nanotubes umgebenden Schicht aus amorphem Kohlenstoff (vgl. Abbildung 5-71, Seite 169). *Verdajo* und *Shaffer* berichteten, dass die überwiegend aus polyaromatischen Resten bestehende Kohlenstoffschicht den elektronischen Kontakt zwischen MWCNTs und Porphyrin erschwert, so dass eine Entfernung dieser Schicht zu einer besseren Wechselwirkung zwischen beiden führte.¹⁶⁶

Die einzelnen Vorbehandlungsmethoden der MWCNTs und ihr Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsaktivität und die Selektivität bzgl. der direkten Sauerstoffreduktion von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren ist für verschiedene Pyrolysetemperaturen im Folgenden noch einmal zusammenfassend dargestellt (Abbildung 5-74, Seite 173).

Ergebnisse und Diskussion

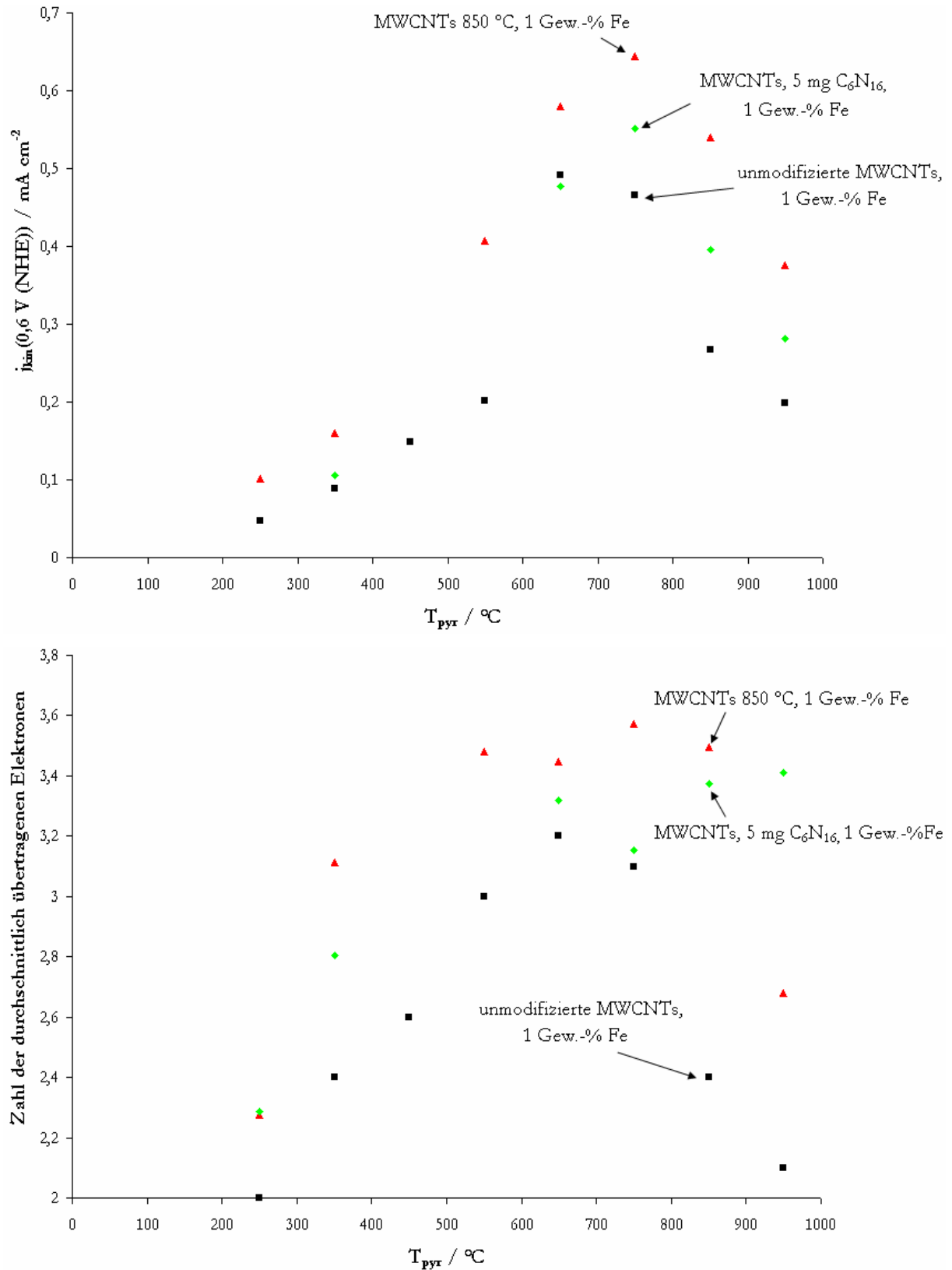


Abbildung 5-74 Einfluss der Vorbehandlungsmethode von MWCNTs auf die Sauerstoffreduktionsaktivität (obere Graphik)- und Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion (untere Graphik) von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

5.5 Untersuchung des elektrokatalytischen Schrittes der Sauerstoffreduktion mittels Impedanzmessungen

5.5.1 Vorbemerkung

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren in dieser Arbeit erfolgte mittels Zyklovoltammetrie und Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode. Die dabei erhaltenen Messwerte lieferten eine Aussage über die elektrochemische Aktivität eines Katalysators. So lieferte zum Beispiel die Auswertung der bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten aufgenommenen Polarisationskurven den kinetischen Strom als Aktivitätsmaß für den jeweiligen Katalysator.

Die Aussagekraft eines Impedanzspektrums ist hingegen komplexer. Grundlage jeder Auswertung ist das Aufstellen eines Ersatzschaltbildes, welches das gleiche Frequenzverhalten aufweist, wie das jeweils aufgenommene Impedanzspektrum (vgl. Abschnitt 7.1.3). Da in der Literatur für die Sauerstoffreduktion bisher noch kein geeignetes und allgemeingültiges Ersatzschaltbild gefunden wurde, ist die Aussage der im Folgenden erhaltenen Spektren schwierig zu interpretieren. Daher wurden alle Impedanzmessungen in einem eigenen Kapitel zusammengefasst.

Dieses besteht im Folgenden aus drei Abschnitten. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss experimenteller Parameter, wie z.B. dem Potenzial oder der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode während der Aufnahme, auf das Impedanzspektrum. Im zweiten Abschnitt wird an ausgewählten Beispielen versucht, einen Zusammenhang zwischen der aus Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode ermittelten Aktivität eines Katalysators und seinem Impedanzspektrum zu ermitteln. Im letzten Abschnitt schließlich wird versucht die erhaltenen Impedanzverläufe durch das Aufstellen eines Ersatzschaltbildes zu simulieren, um hieraus Rückschlüsse auf den Ablauf und die einzelnen Schritte der Sauerstoffreduktion an mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs zu erhalten.

Alle Impedanzspektren in dieser Arbeit wurden, sofern nicht anders beschrieben, bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode von 1000 rpm aufgenommen. Die Darstellung der Impedanzspektren erfolgte standardmäßig in der Auftragung nach Nyquist.

5.5.2 Einfluss verschiedener Messparameter auf das Impedanzspektrum

Im ersten Teil wurde der Einfluss einzelner Messparameter auf den Impedanzverlauf untersucht. Die dabei variierten und untersuchten Parameter waren:

- Einfluss des Potenzials (Abschnitt 5.5.2.1)

- Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode während der Aufnahme des Impedanzspektrums (Abschnitt 5.5.2.2)

5.5.2.1 Einfluss des Potentials

Der Einfluss des Potentials auf den Impedanzverlauf wurde an Hand zweier Katalysatoren auf Basis von MWCNTs untersucht.

1) FeTMPP-Cl/MWCNTs (Ar, 650 °C, 1 h, w(Fe): 1 Gew.-% (FeTMPP-Cl))

Als Grundlage für die Potenzialvariation wurde für den untersuchten Katalysator zunächst ein Zyklovoltammogramm in mit Stickstoff gespültem Elektrolyten aufgenommen (Abbildung 5-75).

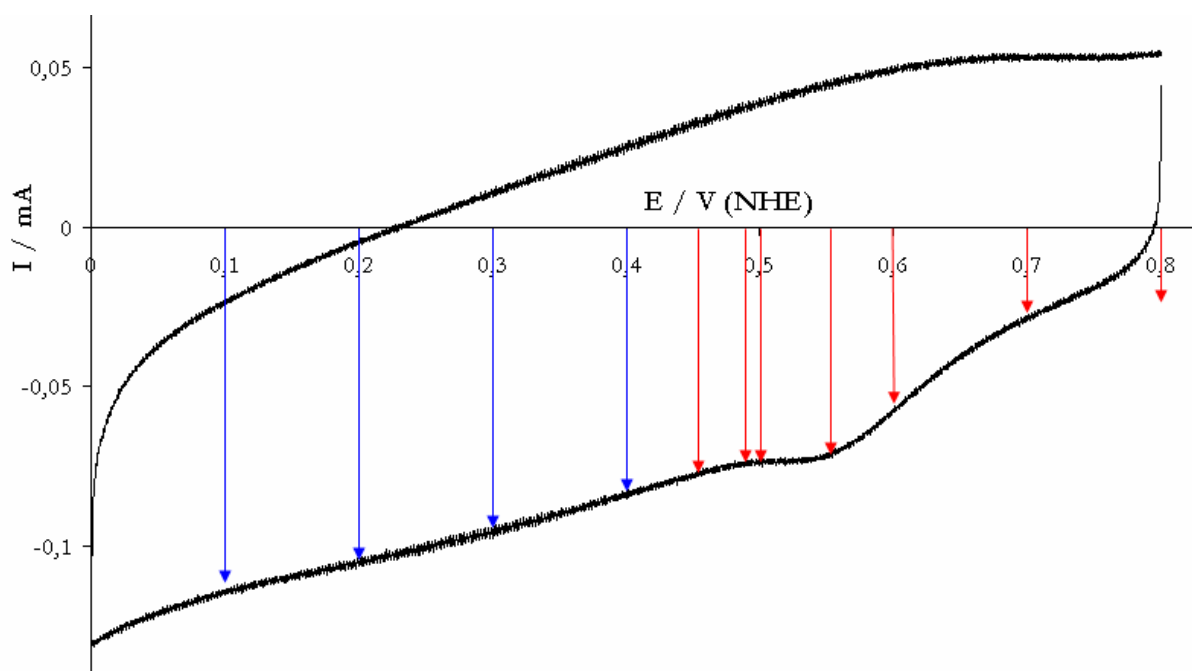


Abbildung 5-75 Zyklovoltammogramm eines pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators ($T_{\text{pyr}}=650$ °C, Ar, 1 h); eingezeichnet sind die Potentiale, bei denen die Impedanzspektren aufgenommen wurden (rot: Potentiale im Stromanstieg; blau: Potentiale nach dem Stromanstieg/Wendepunkt) (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT w(Fe): 1 Gew.-%).

Wie hieraus ersichtlich, beginnt der Reduktionsstrom als Folge der Sauerstoffreduktion ab ca. 0,7 V (NHE) kontinuierlich bis zu einem Potential von ca. 0,48 V (NHE) anzusteigen. Für Potentiale um 0,7 V (NHE) ist die Reaktion überwiegend kinetisch kontrolliert; d.h. es gelangt

immer genügend Sauerstoff zur Elektrode (vgl. auch Abschnitt 7.1.2). Mit abnehmendem Potenzial nimmt die Diffusionskontrolle der Reaktion immer mehr zu. In diesem Übergangsbereich wird die Reaktion sowohl von der Kinetik als auch von der Diffusion bestimmt. Mit abnehmendem Potenzial wird die Reaktion immer schneller, so dass der Transport des Sauerstoffs durch die Nernstsche Diffusionsschicht immer mehr an Bedeutung gewinnt. Irgendwann wird die Reaktion so schnell, dass der Transport des Sauerstoffs durch die Grenzschicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffreduktion wird. Der Übergang zwischen dem gemischt kinetisch- und diffusionskontrollierten Übergangsbereich und dem überwiegend diffusionskontrollierten Bereich der Reaktion, wird im Zykelvoltammogramm durch einen Wendepunkt („Strom-Peak“) deutlich.

Im Folgenden wurde der Einfluss des Potenzials vor und nach dem Strom-Peak untersucht.

Die Nyquist-Plots für die gewählten Potenziale im gemischt kontrollierten Übergangsbereich der Reaktion, d.h. von 0,8 bis 0,48 V (NHE), sind in Abbildung 5-76, Seite 177 dargestellt und zeigen einen halbkreisähnlichen Verlauf. Die Durchmesser der Halbkreise nehmen mit abnehmendem Potenzial ab. Im einfachsten Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Messzelle, der Randles-Zelle, ist der Durchmesser des Halbkreises ein Maß für den Durchtrittswiderstand der Reaktion. Der Durchtrittswiderstand umfasst den Ladungsdurchtritt durch die Grenzschicht. Werden verschiedene Halbkreisdurchmesser miteinander verglichen, so ist der Durchtrittswiderstand ein Maß dafür, wie „leicht“ der Ladungsdurchtritt durch die Grenzschicht erfolgt. Je kleiner der jeweilige Durchmesser des Halbkreises ist, desto leichter oder weniger gehemmt erfolgt der Ladungsdurchtritt. Im untersuchten Übergangsbereich nimmt der Durchtrittswiderstand mit abnehmendem Potenzial ab. Dies erscheint verständlich, da die Sauerstoffreduktion für hohe Potenziale überwiegend kinetisch kontrolliert ist, d.h. die Reduktion selbst ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine Erhöhung der Triebkraft der Reduktion (durch die Verringerung des Potenzials) führt daher zu der beobachteten Abnahme des Durchtrittswiderstandes.

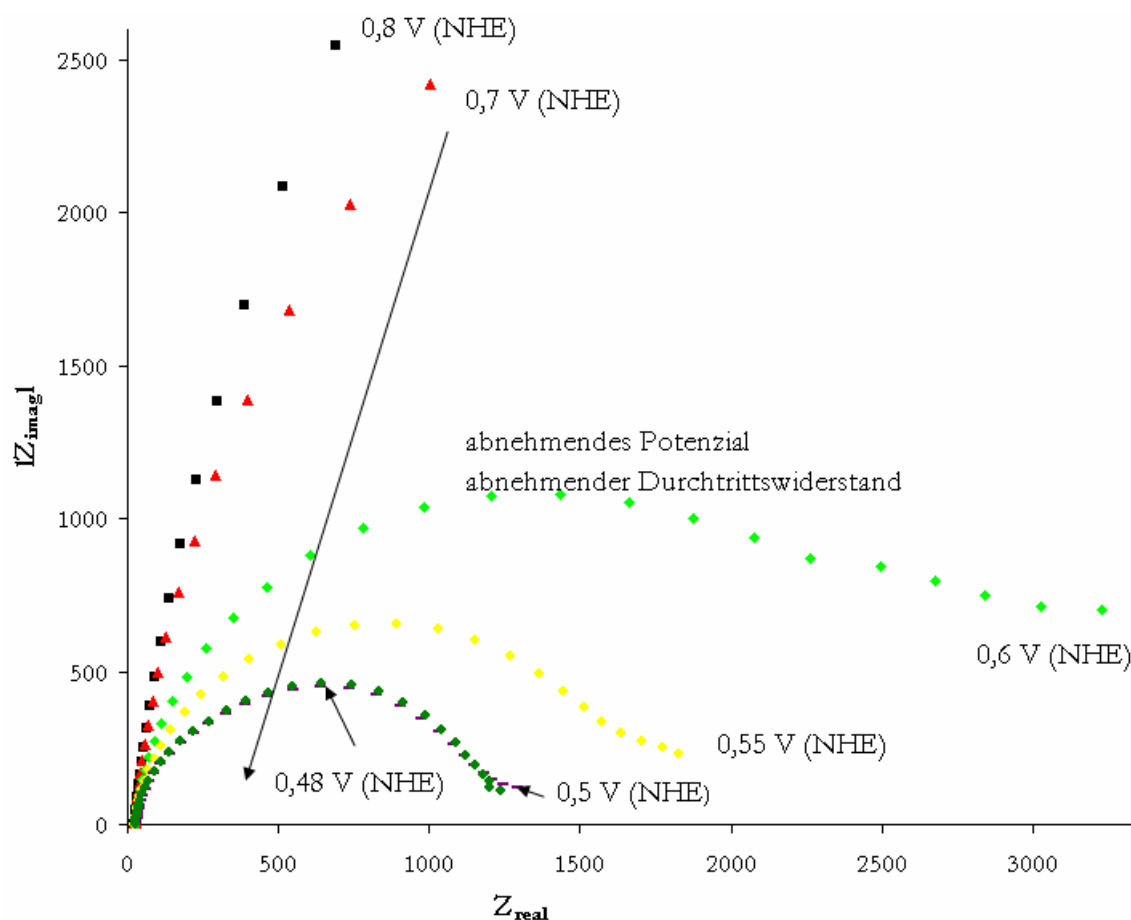


Abbildung 5-76 Einfluss des Potentials im kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich (rote Pfeile in Abbildung 5-75 auf Seite 175) auf das Impedanzspektrum (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Frequenzbereich: 0,1 bis 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, $U(\text{Elektrode})$: 1000 rpm).

Ein anderes Verhalten ist im überwiegend diffusionskontrollierten Bereich der Reaktion (nach dem Strom-Peak) zu beobachten. Hier nehmen der Halbkreisdurchmesser und damit der Durchtrittswiderstand mit abnehmendem Potenzial wieder zu (Abbildung 5-77, Seite 178).

Die Ergebnisse verdeutlichen ein grundlegendes Problem des einfachen Randles-Modell und des damit implizierten Zusammenhangs zwischen Halbkreisdurchmesser und Durchtrittswiderstand. Alle hemmenden Schritte und Widerstände der Reaktion werden nur als ganzes erfasst (und zwar im Betrag des Durchtrittswiderstandes). So ist es nur möglich zu sagen, dass der Durchtrittswiderstand zu- oder abnimmt. Die Gründe jedoch für die Zu- oder Abnahme dagegen werden durch das einfache Randles-Modell nicht erfasst. So ist es im obigen Beispiel nicht klar, warum der Durchtrittswiderstand mit abnehmendem Potenzial wieder zunimmt.

Dennoch wird das Randles-Modell im Folgenden als erste Annäherung weiter verwendet (siehe unten), obwohl anzunehmen ist, dass das reale Ersatzschaltbild des untersuchten Katalysators komplexer und vielschichtiger ist, und dass es mehrere Widerstände und hemmende Schritte

enthält, als bloß den einen, der in der Größe des Durchtrittswiderstandes erfasst wird. Dafür spricht auch, dass die Nyquist-Plots keinen, nach dem Randles-Modell zu erwartenden, idealen Halbkreis ergeben, sondern einen davon abweichenden Verlauf. Da die Impedanzspektroskopie jedoch eine Wechselspannungsmethode ist, sollte sie beim Finden des geeigneten Ersatzschaltbildes in der Lage sein, die einzelnen hemmenden Schritte zu quantifizieren und zu erfassen und dadurch genauere Informationen zu liefern, warum der Durchtrittswiderstand zu- oder abnimmt.

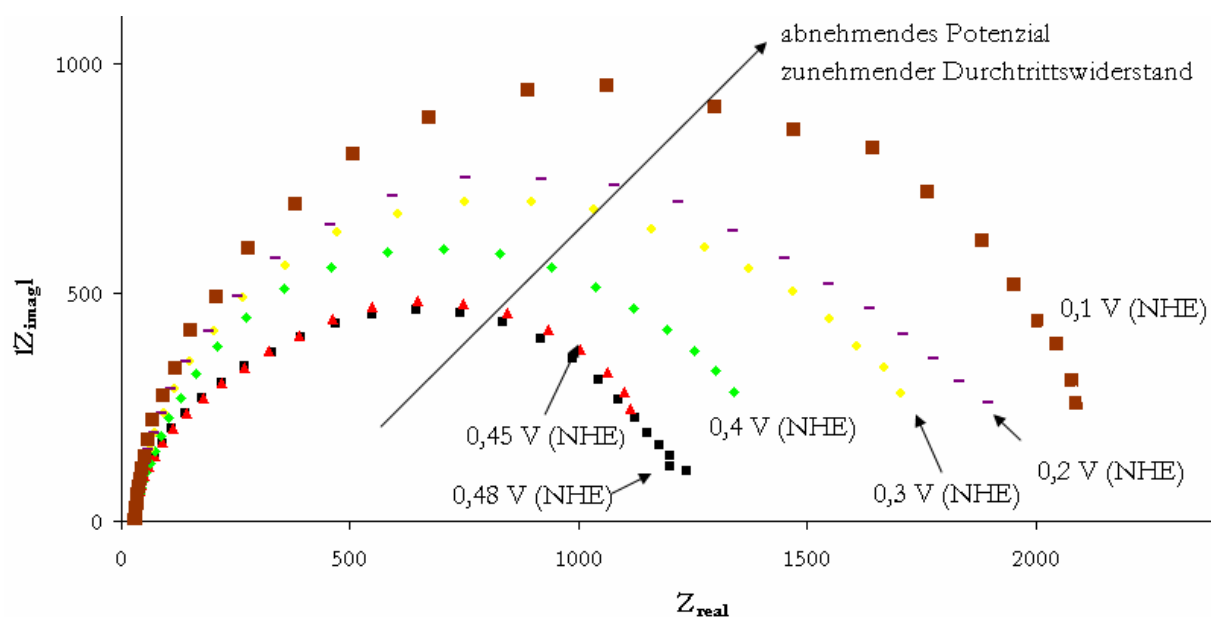


Abbildung 5-77 Einfluss des Potentials im überwiegend diffusionskontrollierten Bereich (blaue Pfeile in Abbildung 5-75 auf Seite 175) auf das Impedanzspektrum (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Frequenzbereich: 0,1 – 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, U(Elektrode): 1000 rpm).

2) HNO₃-oxidierte MWCNTs ohne Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren

Als zweites Beispiel wurde der Einfluss des Potentials auf das Impedanzspektrum von oxidierten MWCNTs ohne anschließende Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren untersucht. Für diesen Katalysator ist der Übergang zwischen kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich und diffusionskontrolliertem Bereich der Reaktion an Hand eines Strom-Peaks im Zyklovoltammogramm sehr deutlich erkennbar (Abbildung 5-78, Seite 179).

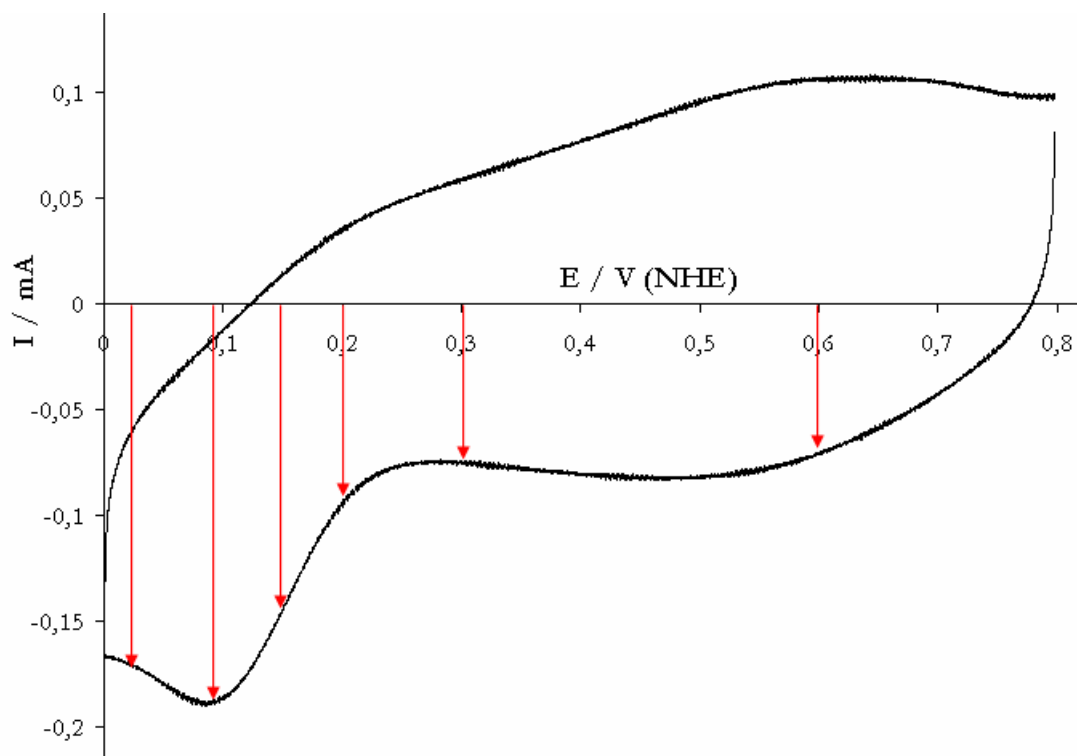


Abbildung 5-78 Zyklovoltammogramm von oxidierten MWCNTs; eingezeichnet sind die Potentiale, bei denen die Impedanzspektren aufgenommen wurden (rot: Potentiale im Stromanstieg; blau: Potentiale nach dem Stromanstieg/Wendepunkt) (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT w(Fe): 1 Gew.-%).

Wie die Ergebnisse in Abbildung 5-79 auf Seite 180 zeigen, ergibt die Auftragung nach Nyquist erst dann einen halbkreisähnlichen Verlauf, wenn das Potenzial einen Wert von 0,2 V (NHE) oder geringer erreicht, was in Übereinstimmung mit dem zugehörigen Zyklovoltammogramm des Katalysators zu der Aussage führt, dass die Sauerstoffreduktion erst bei diesem Potenzial beginnt. Weitere Erniedrigung des Potentials führt zu Halbkreisen mit abnehmenden Durchmessern. Der Halbkreis mit dem kleinsten Durchmesser wird wiederum bei dem Potenzial beobachtet, bei dem sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ändert, d.h. beim Übergang zwischen kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich und diffusionskontrolliertem Bereich.

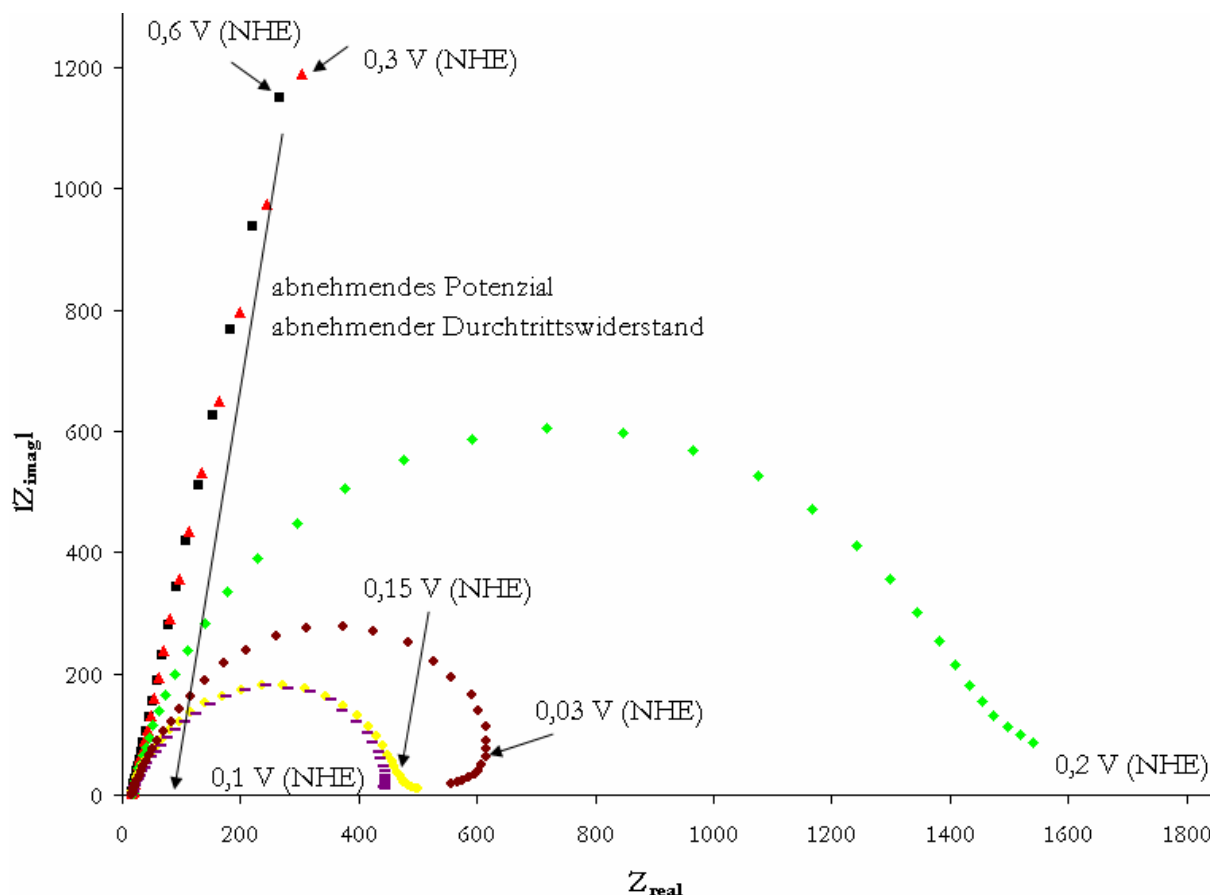


Abbildung 5-79 Einfluss des Potentials auf das Impedanzspektrum von oxidierten MWCNTs (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Frequenzbereich: 0,1 bis 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, $U(\text{Elektrode})$: 1000 rpm).

Die Ergebnisse zeigen, dass das Potential einen Einfluss auf das aufgenommene Impedanzspektrum hat. Für jeden Katalysator gibt es ein Potential, bei dem der Durchtrittswiderstand minimal wird. Aus dem Zyklovoltammogramm des entsprechenden Katalysators konnte gezeigt werden, dass dieses Potential identisch ist mit dem Potential, bei dem der Strom im Zyklovoltammogramm sein Maximum erreicht, d.h. beim Übergang zwischen kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich und diffusionskontrolliertem Bereich der Sauerstoffreduktion.

5.5.2.2 Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode

Im Folgenden wurde der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf das Impedanzspektrum näher untersucht. Dazu wurden die Impedanzmessungen eines Katalysators (FeTMPP-Cl/MWCNTs -Katalysators ($T=650\text{ }^\circ\text{C}$, Argonstrom, 1 h)) bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Elektrode durchgeführt (400, 700, 1000, 1300 und 1600 rpm). Das für die Messungen gewählte Potential lag dabei einmal im kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich der

Sauerstoffreduktion und einmal im diffusionskontrolliertem Bereich. Zur Darstellung der Ergebnisse wurde der Wert der Umdrehungsgeschwindigkeit gegen den aus dem Nyquist-Plot bestimmten Wert von Z_{real} (Schnittpunkt mit der x-Achse bei hohen Z_{real} -Werten, Maß für den Widerstand der Reaktion) aufgetragen. Im diffusionskontrollierten Bereich der Sauerstoffreduktion ergibt sich mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit ein annähernd exponentieller Abfall des Wertes von Z_{real} , d.h. der Widerstand für die Reaktion wird in diesem Bereich mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode geringer (Abbildung 5-80). Dies erscheint plausibel, da in diesem Bereich der Transport des Sauerstoffs durch die Nernstsche Diffusionsschicht der entscheidende Schritt der Reduktion ist. Mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode nimmt die Grenzschichtdicke vor der Elektrode ab. Dadurch gelangt mehr Sauerstoff zur Elektrode und der Widerstand für die Reaktion wird geringer. Anders verhält es sich im kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich der Sauerstoffreduktion. Hier gelangt immer genügend Sauerstoff zur Elektrode. Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf den jeweiligen Reaktionswiderstand bzw. auf das Impedanzspektrum ist daher nur gering. An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass das einfache Randles-Modell für den untersuchten Katalysator nur bedingt gültig ist und dass das reale Ersatzschaltbild komplexer ist (siehe Abschnitt 5.5.2.4).

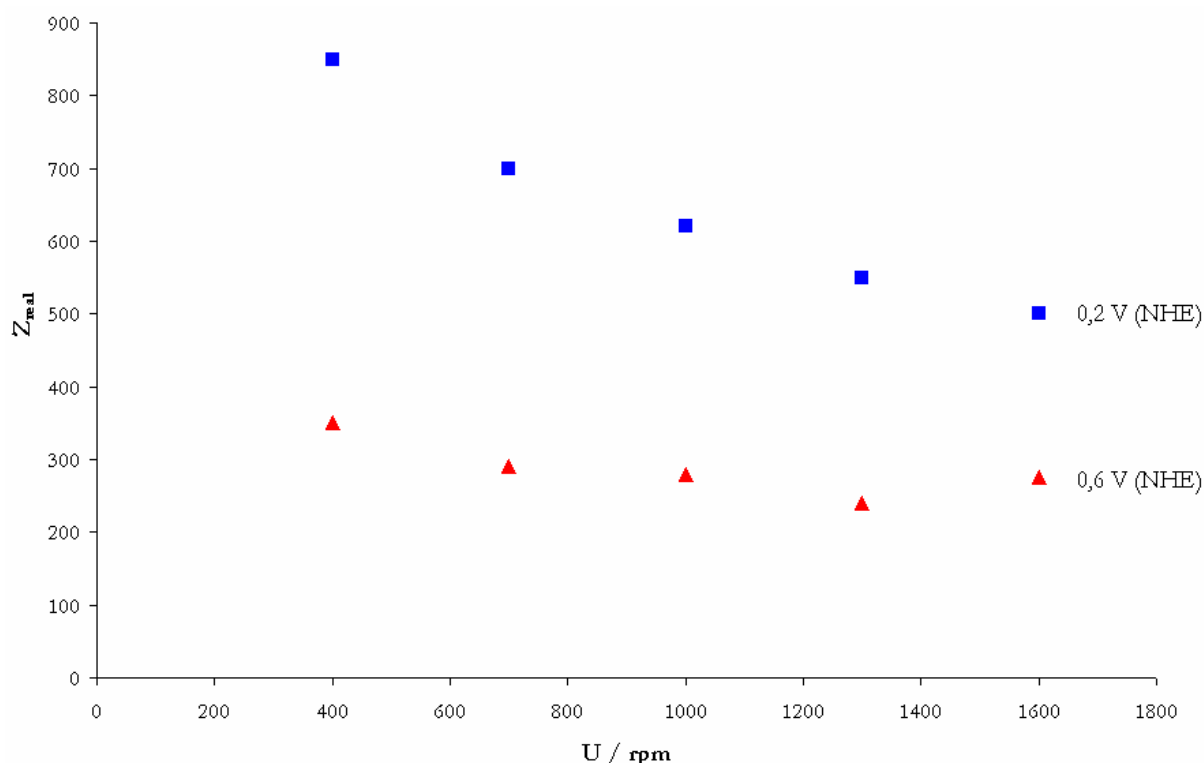


Abbildung 5-80 Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode im kinetisch- und diffusionskontrolliertem Übergangsbereich (0,6 V (NHE)) und im diffusionskontrolliertem Bereich (0,2 V (NHE)) der Sauerstoffreduktion auf das Impedanzspektrum (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Frequenzbereich: 0,1 – 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV).

5.5.2.3 Korrelation zwischen Sauerstoffreduktionsaktivität und Impedanzspektrum

An ausgewählten Beispielen wurde im Folgenden untersucht, inwieweit die aus Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode erhaltenen Sauerstoffreduktionsaktivitäten mit den jeweils aufgenommenen Impedanzspektren und dem daraus ermittelten Durchtrittswiderstand korrelieren.

Beispiel 1: Einfluss der Pyrolysetemperatur

Mit steigender Pyrolysetemperatur nahm die Sauerstoffreduktionsaktivität von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren zunächst zu, erreichte bei 650 °C ein Aktivitätsmaximum und fiel für höhere Temperaturen wieder ab (vgl. Abschnitt 5.4.1. und Tabelle 5-8).

Tabelle 5-8 Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sauerstoffreduktionsaktivität von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren ($w(\text{Fe}) = 1 \text{ Gew.}\%$).

T_{pyr} [°C]	$i_{\text{kin}} (0,6 \text{ V (NHE)}) /$ [mA / cm ²]
250	0,046
350	0,089
450	0,148
550	0,201
650	0,491
750	0,465
850	0,267
950	0,198

Von allen Katalysatoren wurden Impedanzspektren aufgenommen. Im Temperaturbereich zwischen 250 und 650 °C nimmt der Durchtrittswiderstand mit Zunahme der Temperatur ab (Abbildung 5-81, Seite 183). Die Steigerung der Sauerstoffreduktionsaktivität mit steigender Pyrolysetemperatur korreliert daher mit einer Abnahme des Durchtrittswiderstandes. Der Katalysator mit der höchsten Aktivität weist den niedrigsten Durchtrittswiderstand auf.

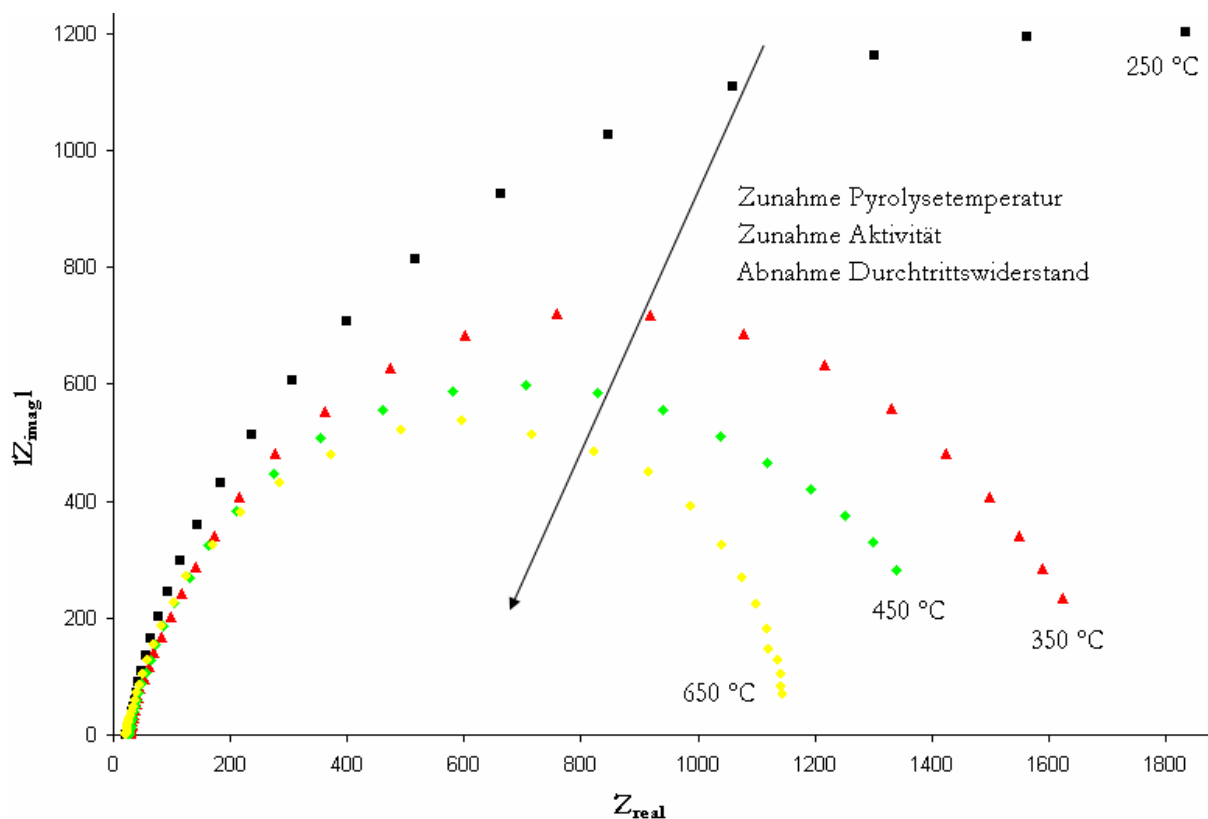


Abbildung 5-81 Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den Nyquist-Plot (Temperaturbereich 250 bis 650 °C, Frequenzbereich: 0,1 bis 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, DC-Potenzial: 0,5 V (NHE), U(Elektrode): 1600 rpm).

Ein umgekehrtes Verhalten ist für Temperaturen ≥ 650 °C zu beobachten (Abbildung 5-82, Seite 184). Für diese Katalysatoren nimmt die Sauerstoffreduktionsaktivität mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab. Dies korreliert mit einer Zunahme des Durchtrittswiderstands. Für das gewählte Beispiel ließen sich die aus Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode erhaltenen Aktivitäten mit den aufgenommenen Impedanzspektren korrelieren. Hohe Aktivitäten waren hierbei mit niedrigen Durchtrittswiderständen verknüpft und umgekehrt, so dass die Abnahme der Aktivität auf eine Zunahme des Durchtrittswiderstandes zurückgeführt werden kann. Dass diese Korrelation jedoch nicht immer der Fall ist zeigt das nächste Beispiel.

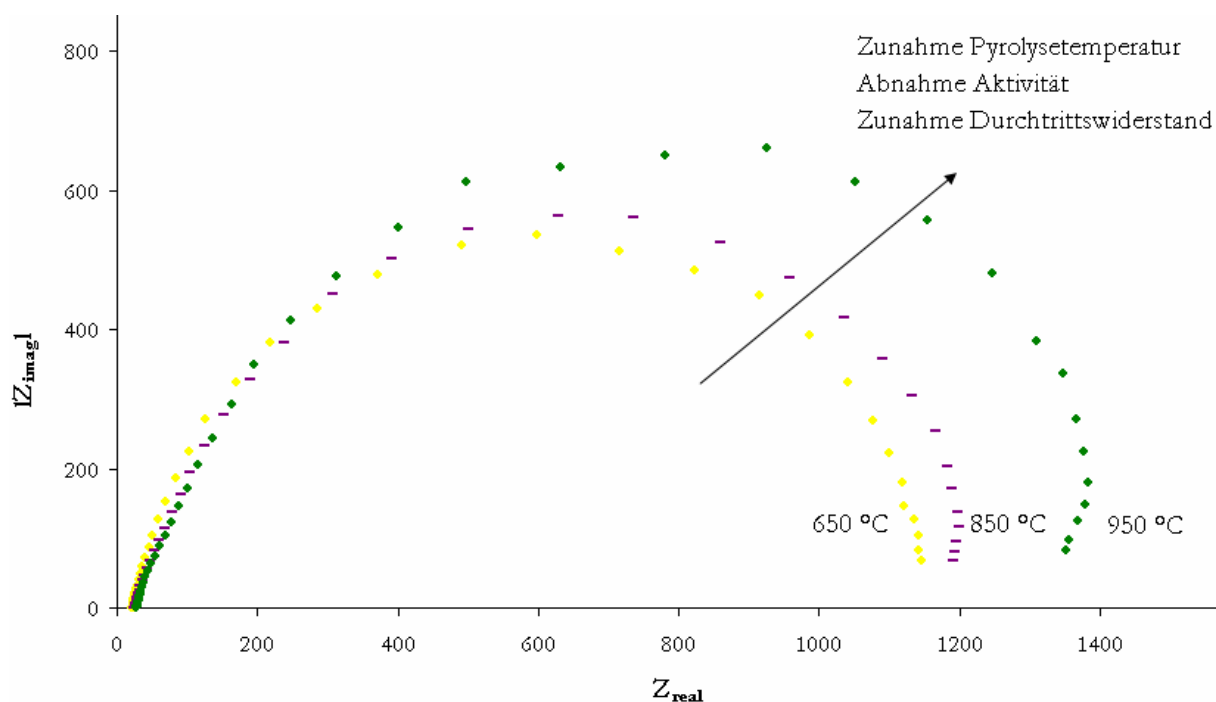


Abbildung 5-82 Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den Nyquist-Plot (Temperaturbereich 650 bis 950 °C, Frequenzbereich: 0,1 – 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, DC-Potenzial: 0,5 V (NHE), $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm).

Beispiel 2: Einfluss der C_6N_{16} -Menge

Im Abschnitt 5.2.4.2 wurden MWCNTs mit verschiedenen Mengen der stickstoffreichen Vorläuferverbindung C_6N_{16} imprägniert und das C_6N_{16} anschließend bei 250 °C im Argonstrom zersetzt. Die so vorbehandelten MWCNTs wurden unter Verwendung von FeTMPP-Cl mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und bei 650 °C im Inertgasstrom pyrolysiert. Die kinetischen Ströme in Abhängigkeit von der eingesetzten C_6N_{16} -Menge sind in Tabelle 5-9, Seite 185 tabelliert. Hieraus wird deutlich, dass der kinetische Strom mit zunehmender Menge an C_6N_{16} zunächst ansteigt und für eine C_6N_{16} -Menge von 10 mg einen maximalen Wert erreicht. Eine weitere Erhöhung der C_6N_{16} -Menge auf 25 mg führt zu einer Abnahme des kinetischen Stromes und der Sauerstoffreduktionsaktivität.

Tabelle 5-9 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit 5 mg C_6N_{16} (250 °C, Ar, 1 h) auf eine anschließende Imprägnierung mit FeTMPP-Cl und Pyrolyse bei 650 °C ((w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h).

$m(C_6N_{16})$ [mg]	i_{kin} (0,6 V (NHE)) [mA / cm ²]
2,5	0,387
5,0	0,409
10,0	0,444
25,0	0,265

Die bei gleichem Potenzial wie die kinetischen Ströme aufgenommenen Nyquist-Plots für dieselben Katalysatoren zeigt Abbildung 5-83. Die jeweiligen Verläufe zeigen, dass der Durchtrittswiderstand mit zunehmender Menge an C_6N_{16} zunimmt. Für dieses gewählte Beispiel gehen Aktivität und Widerstand der Reaktion nicht konform miteinander, da der geringste Durchtrittswiderstand nicht mit der höchsten Aktivität korreliert. Dieses Beispiel verdeutlicht noch einmal, dass das reale Ersatzschaltbild des untersuchten Katalysators viel komplexer und vielschichtiger ist als das einfache Randles-Modell.

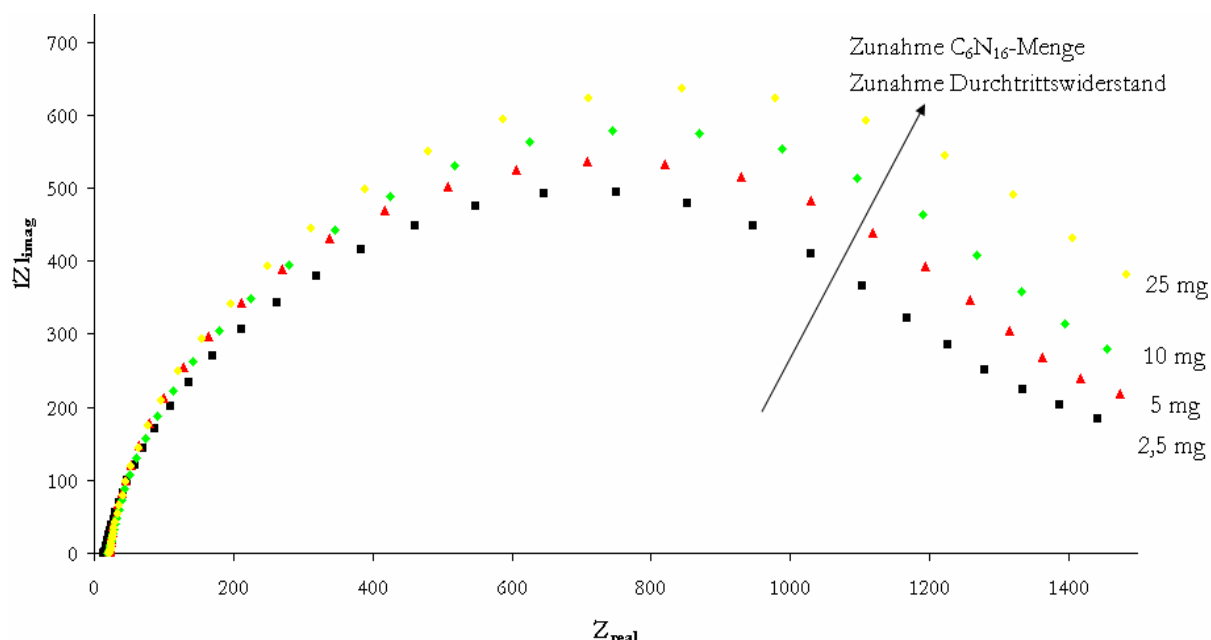


Abbildung 5-83 Einfluss einer Vorbehandlung von MWCNTs mit unterschiedlichen C_6N_{16} -Mengen (250 °C, Ar, 1 h) auf den Impedanzverlauf von pyrolysierten FeTMPP-Cl(C_6N_{16})/MWCNTs-Katalysatoren (Nyquist-Plot in mit Sauerstoff gespülter 0,5 M H_2SO_4 , Frequenzbereich: 0,1 bis 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, DC-Potenzial: 0,6 V (NHE), U(Elektrode): 1600 rpm, w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : 650 °C, 1 h, Ar).

Beispiel 3: Stabilität

Im letzten Beispiel wurde das Stabilitätsverhalten von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs untersucht (Abschnitt 5.3). Die Ergebnisse der Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode zeigten, dass die Sauerstoffreduktionsaktivität mit zunehmender Potenzialbelastung (Zyklenzahl) kontinuierlich abnahm. Die entsprechenden Impedanzspektren in Abhängigkeit von der Zyklenzahl sind in Abbildung 5-84 aufgeführt und zeigen, dass der Aktivitätsabfall mit einer kontinuierlichen Zunahme des Durchtrittswiderstandes korreliert werden kann.

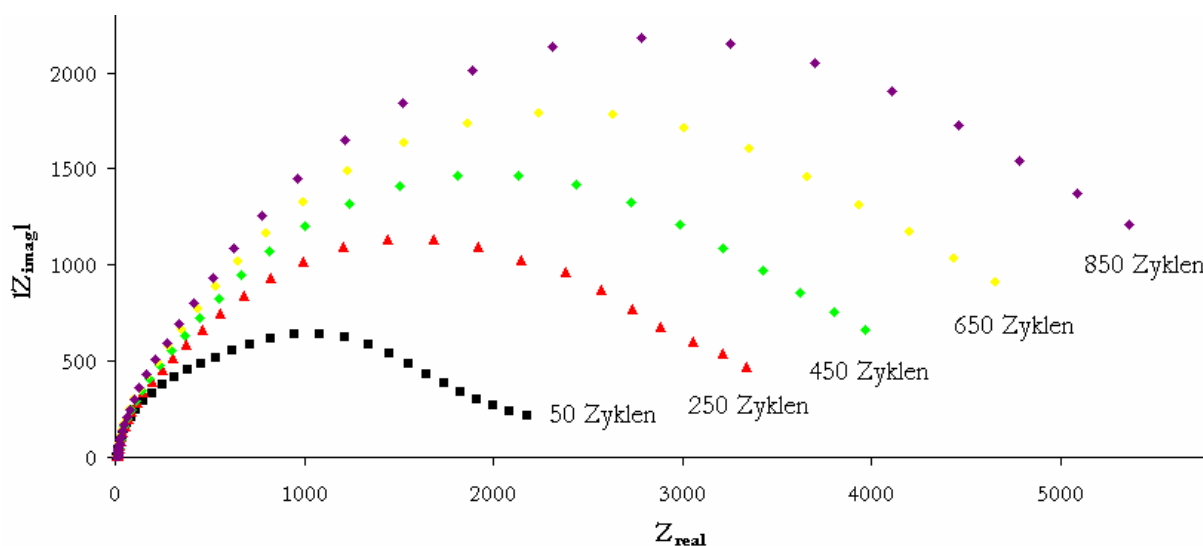


Abbildung 5-84 Einfluss einer zunehmenden Potenzialbelastung (Zyklenzahl) auf den Impedanzverlauf von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren (Nyquist-Plot in mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Frequenzbereich: 0.1 – 50000 Hz, AC-Potenzial: 5 mV, DC-Potenzial: 0,5 V (NHE), $U(\text{Elektrode})$: 1600 rpm, $w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : 550 °C, Ar, 1 h).

5.5.2.4 Ableitung eines Ersatzschaltbildes

Im letzten Abschnitt wurde für das untersuchte Katalysatorsystem ein Ersatzschaltbild abgeleitet, das genau das gleiche Frequenzverhalten aufweist wie die jeweils aufgenommenen Impedanzverläufe.

Randles-Zelle

Die für die Katalysatoren gemessenen Nyquist-Plots zeigen einen mehr oder weniger ausgeprägten halbkreisähnlichen Verlauf. Dies ist charakteristisch für eine Doppelschicht, die sich vor der Elektrode ausbildet. Eine Doppelschicht gleicht in ihrem Verhalten einem Kondensator und wird daher durch die Einführung einer Kapazität (C_{ct}) parallel zu einem Durchtrittswiderstand R_{ct} im Ersatzschaltbild repräsentiert. Für reale Systeme ist das ideale Kondensatorverhalten nicht erfüllt, was durch die Einführung eines Phasenelements (constant phase element, CPE) berücksichtigt wird. Charakteristische Größe eines Phasenelements ist die Größe n , die ein Maß für die Abweichung vom idealen Kondensatorverhalten ist und deren Wert zwischen 0 und 1 liegt. Für $n = 1$ liegt ein idealer Kondensator vor; je geringer n , desto weniger ideal verhält sich der Kondensator.

Die Nyquist-Plots beginnen nicht im Ursprung des Koordinatensystems, was auf einen Elektrolytwiderstand R_{el} schließen lässt.

Zusammenfassend ergibt sich daher als erste Idee eines Ersatzschaltbildes die klassische Randles-Zelle (Abbildung 5-85).

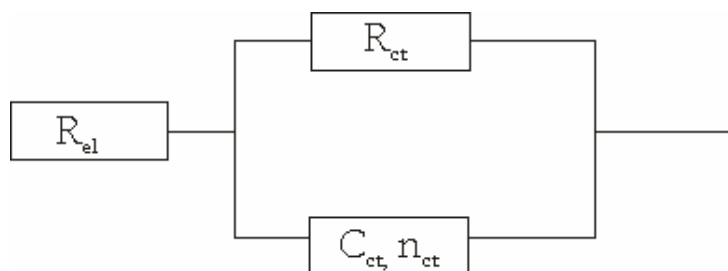


Abbildung 5-85 Für die Simulationen verwendetes Ersatzschaltbild (Randles-Modell).

Die Testung des Modells erfolgte an Hand der Simulation der aufgenommenen Impedanzspektren von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren für verschiedene Pyrolysetemperaturen (vgl. Abschnitt 5.5.2.3). Die jeweiligen Verläufe zeigen, dass der reale Impedanzverlauf durch das gewählte Ersatzschaltbild gut simuliert wird und dass sich eine gute Übereinstimmung zwischen aufgenommenem und simuliertem Impedanzverlauf ergibt (Abbildung 5-86, Seite 188).

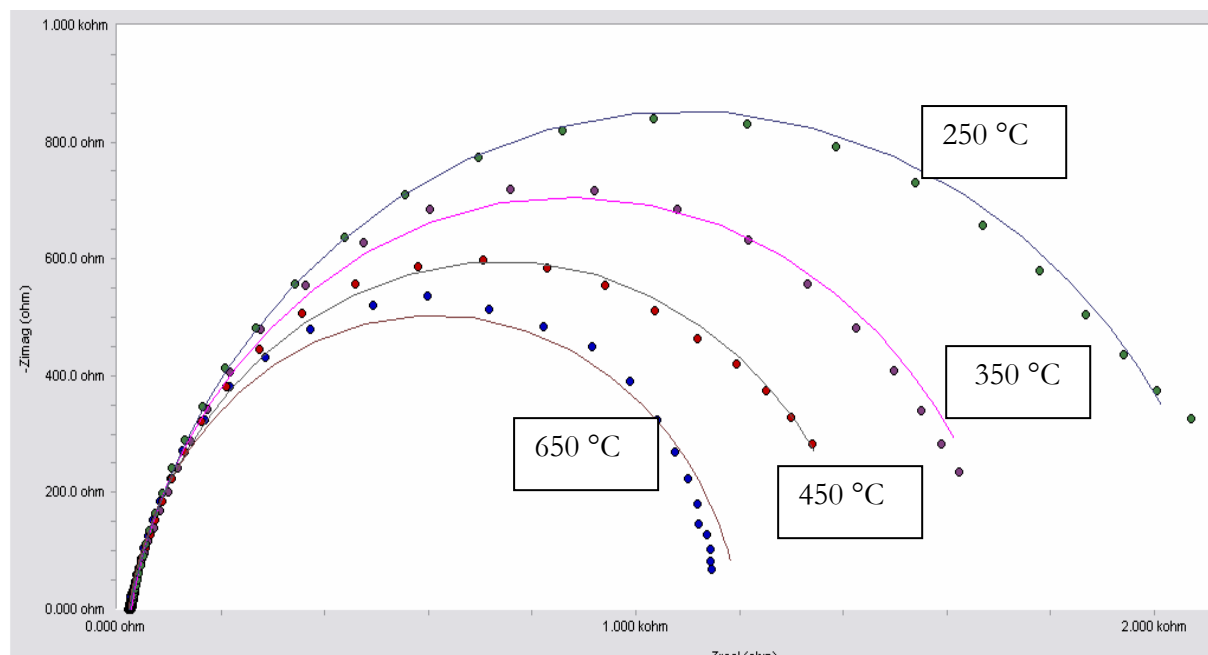


Abbildung 5-86 Realer und Simulationsverlauf von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren. (w(Fe): 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Die jeweils erhaltenen Simulationswerte für R_{ct} , C_{ct} , n_{ct} und R_{el} in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur sind sehr exakt und die jeweiligen Fehler nur sehr gering (Tabelle 5-10).

Tabelle 5-10 Simulationsergebnisse zum Einfluss der Pyrolysetemperatur von FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren nach dem Randles-Modell.

T_{pyr} [°C]	Simulationsgröße			
	R_{el} [Ω]	R_{ct} [Ω]	C_{ct} [μF]	$n_{\text{ct}} \cdot 10^{-3}$
250	$23 \pm 0,11$	$3475 \pm 48,22$	954 ± 7	865 ± 3
350	$27 \pm 0,13$	$1699 \pm 19,63$	1321 ± 11	883 ± 3
450	$25 \pm 0,12$	$1429 \pm 16,99$	1428 ± 12	885 ± 3
650	$22 \pm 0,10$	$1181 \pm 10,37$	737 ± 8	900 ± 3
850	$24 \pm 0,12$	$1266 \pm 11,01$	592 ± 7	861 ± 3
950	$28 \pm 0,14$	$1489 \pm 13,43$	575 ± 6	846 ± 3

Die Aktivitätszunahme im Temperaturbereich zwischen 250 und 650 °C lässt sich hauptsächlich über die Abnahme des Durchtrittswiderstands R_{ct} erklären. Nachdem der Wert für den Durchtrittswiderstand bei 650 °C ein Minimum erreicht, nimmt er für höhere Temperaturen wieder zu. Parallel dazu nimmt auch die Sauerstoffreduktionsaktivität ab. Während R_{el} und n erwartungsgemäß konstant bleiben, verändert sich der Wert für C_{ct} in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. So erreicht der Wert ein Maximum bei 450 °C und fällt für höhere

Pyrolysetemperaturen ab. Der Grund für dieses Verhalten kann aus dem einfachen Randles-Modell nicht abgeleitet werden.

Im Folgenden wurden weitere Impedanzverläufe mit dem Randles-Modell simuliert.

a) Einfluss des Potentials (vgl. Abschnitt 5.5.2.1)

Tabelle 5-11 Simulationsergebnisse zum Einfluss des Potentials nach dem Randles-Modell.

E [V (NHE)]	Simulationsgrößen			
	R_{el} [Ω]	R_{ct} [Ω]	C_{ct} [μF]	n_{ct}*10⁻³
0,8	23 ± 0,1	29999 ± 862	601 ± 3	911 ± 2
0,6	24 ± 0,12	2831 ± 30	676 ± 5	908 ± 3
0,55	24 ± 0,12	1659 ± 15	697 ± 7	897 ± 3
0,48	24 ± 0,12	1181 ± 10	756 ± 8	867 ± 3
0,3	26 ± 0,12	1695 ± 18	1120 ± 10	909 ± 3
0,1	27 ± 0,13	2104 ± 20	762 ± 7	947 ± 3

Die Simulationsdaten zeigen, dass sich der Durchtrittswiderstand R_{ct} bis zu einem Potential von 0,48 V (NHE), dem Strom-Peak im Zyklovoltammogramm, stetig verringert (vgl. Abschnitt 5.5.2.1). Eine weitere Erniedrigung des Potentials führt zu einer Erhöhung des Durchtrittswiderstands, so dass der Durchtrittswiderstand für 0,48 V (NHE) am geringsten ist. Mögliche Gründe für dieses Verhalten wurden bereits in Abschnitt 5.5.2.1 diskutiert

b) Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode im kinetisch- und diffusionskontrollierten Übergangsbereich der Reaktion (vgl. Abschnitt 5.5.2.2).

Tabelle 5-12 Simulationsergebnisse zum Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode nach dem Randles-Modell.

U [rpm]	Simulationsgrößen			
	R_{el} [Ω]	R_{ct} [Ω]	C_{ct} [μF]	n_{ct}*10⁻³
400	17 ± 0,08	2809 ± 29	614 ± 5	871 ± 3
700	16 ± 0,08	2207 ± 22	662 ± 6	854 ± 3
1000	18 ± 0,09	1766 ± 16	608 ± 6	882 ± 3
1300	17 ± 0,09	1639 ± 16	697 ± 7	847 ± 3
1600	17 ± 0,08	1470 ± 13	674 ± 7	859 ± 3

Es wird deutlich, dass sich mit Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Durchtrittswiderstand abnimmt. Alle anderen Größen bleiben dagegen annähernd konstant.

c) Stabilitätsuntersuchungen (vgl. Abschnitt 5.5.2.3)

Tabelle 5-13 Simulationsergebnisse zum Einfluss der Stabilität von pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren nach dem Randles-Modell.

Zyklenzahl	Simulationsgrößen			
	R_{el} [Ω]	R_{ct} [Ω]	C_{ct} [μF]	$n_{ct} \cdot 10^{-3}$
50	$11 \pm 0,06$	1826 ± 17	473 ± 5	866 ± 3
250	$11 \pm 0,06$	3070 ± 32	502 ± 4	848 ± 2
450	$11 \pm 0,06$	3827 ± 41	490 ± 4	852 ± 2
650	$11 \pm 0,006$	4620 ± 52	485 ± 4	854 ± 2
850	$11 \pm 0,006$	5524 ± 65	478 ± 4	856 ± 2
1000	$11 \pm 0,006$	6166 ± 76	475 ± 3	857 ± 2

Die Simulationsdaten zeigen, dass die Aktivitätsabnahme mit zunehmender Zyklenzahl mit einer Zunahme des Durchtrittswiderstands korreliert. Alle anderen Simulationsgrößen sind für alle Zyklen konstant und haben daher keinen Einfluss.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die erhaltenen Impedanzverläufe mit Hilfe des Ersatzschaltbildes nach Randles in erster Näherung gut simulieren lassen. Die simulierten Nyquist-Plots zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem wirklich aufgenommenen Impedanzverlauf, die erhaltenen Simulationsdaten sind sehr exakt und weisen nur geringe Fehler auf.

Jedoch hat das Ersatzschaltbild seine Grenzen: Der simulierte Verlauf ist nicht im gesamten Frequenzbereich exakt. Vor allem für niedrige Frequenzen ergeben sich große Abweichungen zwischen Simulation und aufgenommenen Datenpunkten (vgl. Abbildung 5-89 auf Seite 193). Zudem ist das Modell sehr einfach und gibt ein nur unvollständiges Bild von den Elektrodenvorgängen. Durch die implizierte Korrelation zwischen Halbkreisdurchmesser und Durchtrittswiderstand werden die hemmenden Schritte der Reaktion nur als ganzes erfasst (und zwar im Betrag des Durchtrittswiderstandes). Da die Impedanzspektroskopie jedoch eine Wechsellspannungsmethode ist, sollte sie in der Lage sein, die einzelnen hemmenden Schritte zu quantifizieren und zu erfassen.

Daher wurden speziell für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren zwei alternative Ersatzschaltbilder konstruiert, um die Elektrodenvorgänge genauer zu beschreiben und mögliche hemmende Schritte der Sauerstoffreduktion zu bestimmen.

Alternative Ersatzschaltbilder

Grundlage der konstruierten Ersatzschaltbilder ist weiter die Randles-Zelle, also ein RC-Glied unter Berücksichtigung einer möglichen Diffusionsschicht, die im Modell durch ein Warburg-Element charakterisiert ist (vgl. Abschnitt 7.1.3.2). Zusätzlich wurde das Modell um zwei weitere Elemente erweitert.

i) Nafionschicht

Für die Präparation der Elektroden wurde der hergestellte Katalysator in einer Lösung aus 200 μL Wasser und 800 μL Nafion (0,2 Gew.-% in Ethanol) suspendiert und auf die Elektrode getropft. Während das Ethanol während der Trocknung der Elektrode verdampft, bleibt das Nafion jedoch vorhanden und bildet einen zusätzlichen Widerstand für die Reaktion. Dies wird im Modell durch ein zusätzliches RC-Glied berücksichtigt.

ii) Katalysatorschicht

Die mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs wurden in einem abschließenden Syntheseschritt im Hochtemperaturofen behandelt. Ist die Zersetzung nur unvollständig, so können Porphyrinfragmente einen zusätzlichen Widerstand für die Sauerstoffreduktion bilden. Zudem bildet sich um die MWCNTs eine leitfähige Kohlenstoffmatrix, in der die katalytischen Zentren eingebettet sind. Sowohl die Porphyrinfragmente als auch die Kohlenstoffmatrix können einen Widerstand für die Sauerstoffreduktion darstellen und wurden im Ersatzschaltbild durch die Einführung eines weiteren RC-Gliedes berücksichtigt.

Diese Überlegungen führen zu den Abbildung 5-87, Seite 192 abgebildeten Ersatzschaltbildern. Beide Ersatzschaltbilder weisen ein annähernd identisches Impedanzverhalten aufweisen und führen daher zu ähnlichen Simulationsverläufen führen, so dass es schwierig ist, zwischen beiden zu unterscheiden (Abbildung 5-88, Seite 193).

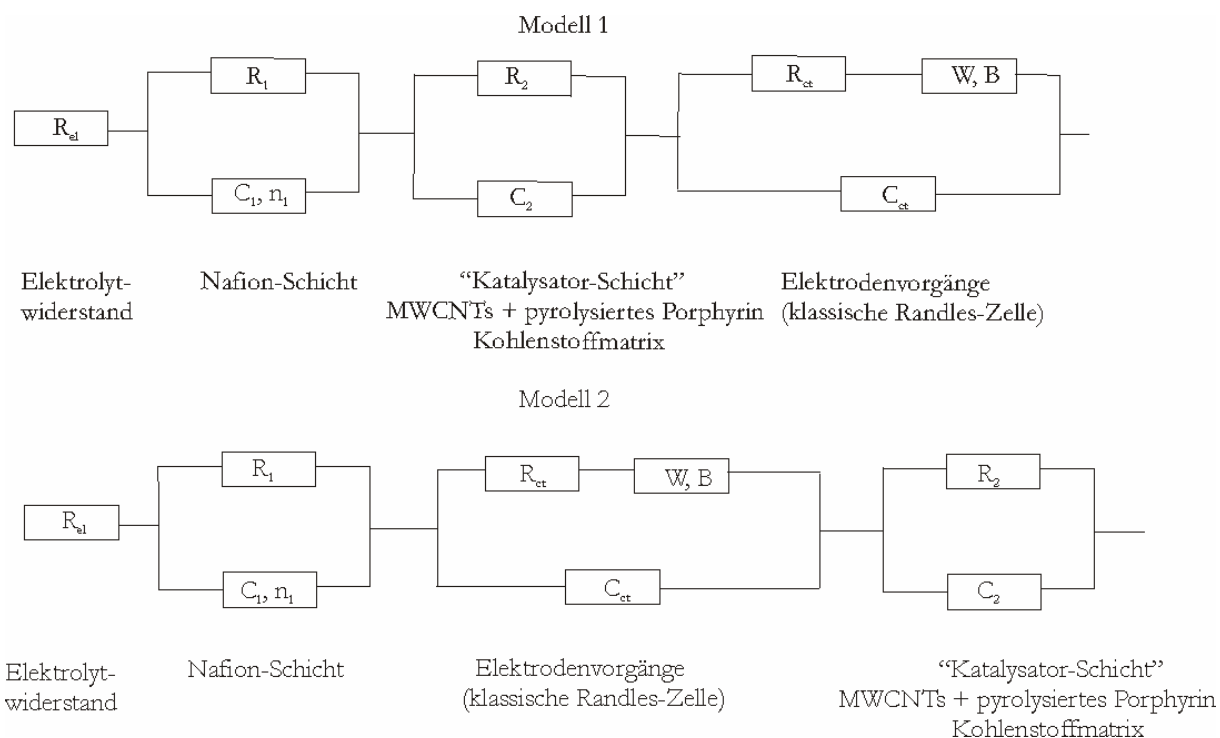


Abbildung 5-87 Übersicht über alternative Ersatzschaltbilder.

Die Testung der einzelnen Modelle erfolgte an Hand der Simulation des aufgenommenen Impedanzspektrums eines bei 650 °C im Argonstrom pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators. Die Ergebnisse in Abbildung 5-88 und Abbildung 5-89 auf Seite 193 zeigen, dass das Randles-Modell die erhaltenen Messwerte nur ungenügend beschreiben kann, was sich insbesondere bei hohen Frequenzen zeigt (Abbildung 5-89). Dagegen zeigen die unter Verwendung der abgeleiteten Ersatzschaltbilder simulierten Nyquist-Plots im gesamten Frequenzbereich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen tatsächlichem und simuliertem Verlauf. Die abgeleiteten Ersatzschaltbilder geben daher ein genaueres und realistischeres Bild von den Vorgängen an der Elektrode während der Sauerstoffreduktion als das analoge Randles-Modell. Würde man jetzt die Impedanzverläufe von verschiedenen Katalysatoren (z.B. die Verläufe zum Einfluss der Pyrolysetemperatur) mit Hilfe dieser Ersatzschaltbilder simulieren und die erhaltenen Simulationsdaten miteinander vergleichen, so könnte man genau vorhersagen, welche Größen sich mit steigender Pyrolysetemperatur ändern und einen Einfluss auf die Sauerstoffreduktion haben. Damit würde man dann ein genaueres Bild vom Ablauf und den hemmenden Schritten der Sauerstoffreduktion für die untersuchten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren erhalten.

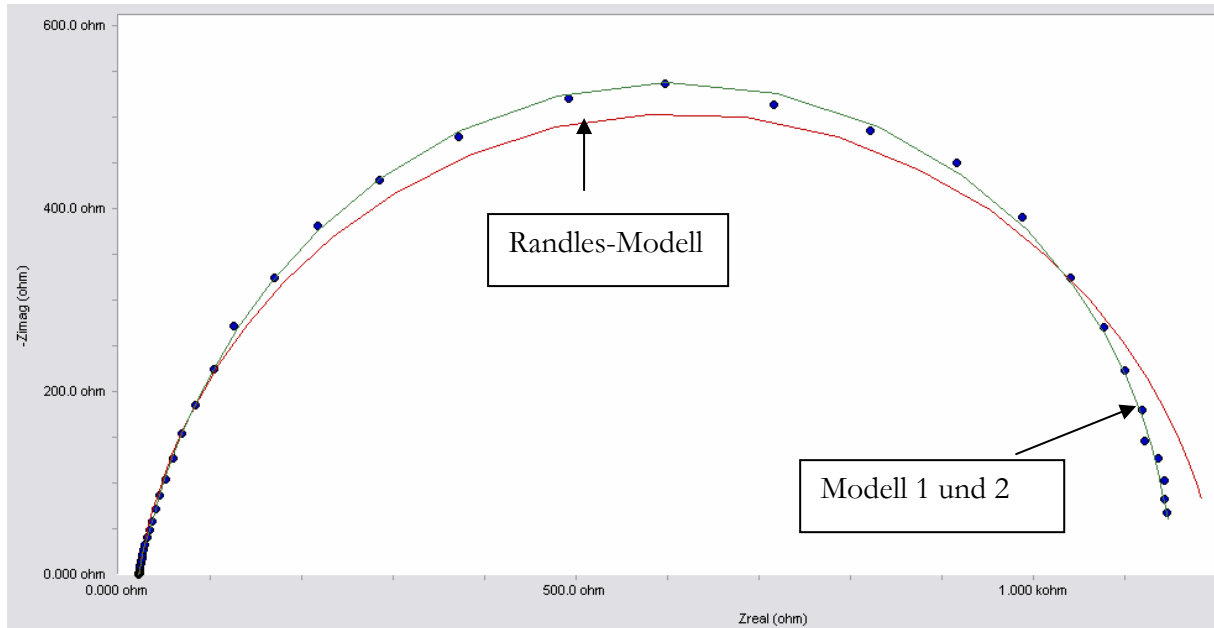


Abbildung 5-88 Simulation des Impedanzverlaufes eines bei 650 °C pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators unter Verwendung von verschiedenen Ersatzschaltbildern ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

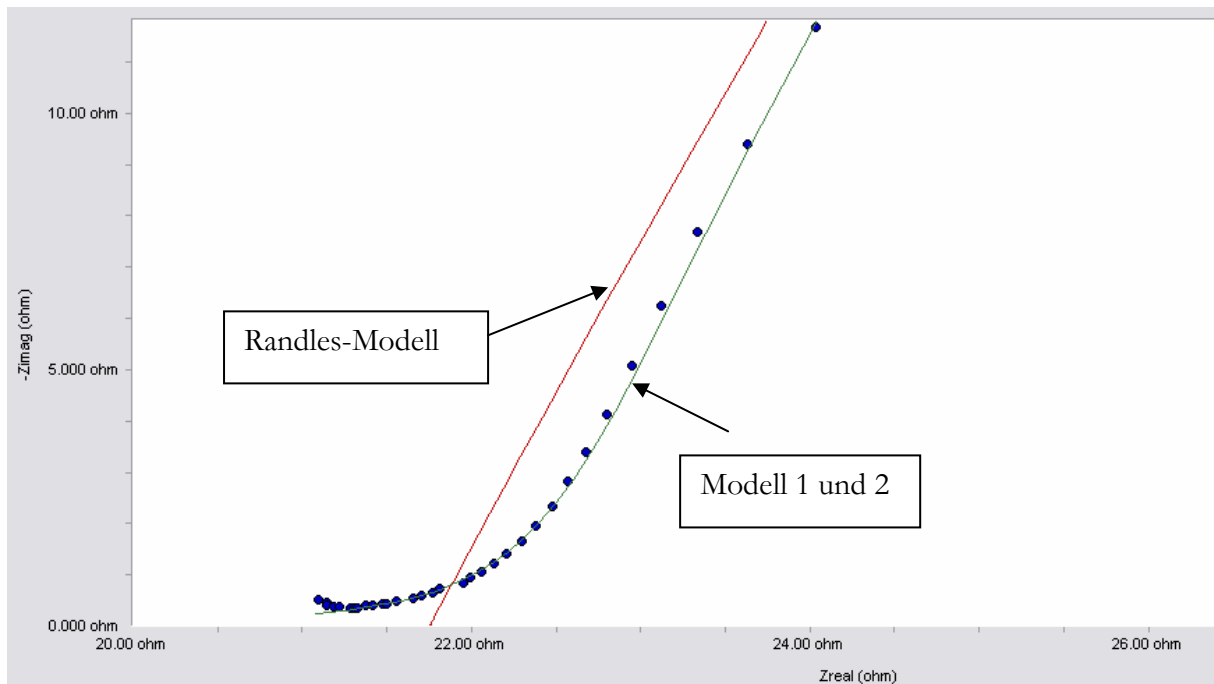


Abbildung 5-89 Simulation des Impedanzverlaufes eines bei 650 °C pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators bei hohen Frequenzen unter Verwendung von verschiedenen Ersatzschaltbildern (vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5-88 zur Verdeutlichung der Simulationsergebnisse für hohe Frequenzen ($w(\text{Fe})$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Zwar stimmen die simulierten Verläufe sehr gut mit den wirklichen Messdaten überein, die Simulationsdaten jedoch sind sehr fehlerbehaftet (Tabelle 5-14).

Tabelle 5-14 Simulationsergebnisse eines bei 650 °C pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators unter Verwendung von Ersatzschaltbild 1.

Simulationsgröße	Wert
$R_{el} / [\Omega]$	$20 \pm 0,8$
$R_1 / [\Omega]$	369 ± 9480
$R_2 / [\Omega]$	10 ± 10
$R_{por} / [\Omega]$	444 ± 393
C_1 / mS	71 ± 101
$n * 10^{-3}$	290 ± 234
C_2 / mF	$2,5 \pm 1,39$
W_o / mS	$1,24 \pm 0,78$
$B * 10^{-3} / \text{s}^{1/2}$	806 ± 79

Aufgrund dieser großen Abweichungen wurde im Folgenden auf weitere Modellierungen verzichtet. So ist es auf Grund dieser hohen Fehler schwierig zu beurteilen, ob die Änderung einer Größe wirklich ein Einflussfaktor und ein hemmender Schritt für die Sauerstoffreduktion darstellen, oder z.B. nur auf Präparationseinflüsse der Elektrode zurückzuführen sind. So ist beispielsweise anzunehmen, dass der Nafionwiderstand von Elektrode zu Elektrode trotz jeweils gleicher Auftropfmenge, je nach Auftropfen variiert. Daher ist eine quantitative Auswertung sehr schwierig.

Jedoch ist es auch möglich qualitativ eine Aussage über mögliche hemmende Schritte der Sauerstoffreduktion zu treffen. So wurden in Abschnitt 5.5.2.3 die Impedanzverläufe von mit verschiedenen Mengen an C_6N_{16} vorbehandelten und anschließend mit FeTMPP-Cl imprägnierten und pyrolysierten MWCNTs gezeigt. Für kleine Mengen an C_6N_{16} , konnten die Impedanzverläufe gut mit den abgeleiteten Ersatzschaltbildern simuliert werden. Für höhere C_6N_{16} -Mengen jedoch, weicht der simulierte Verlauf immer mehr vom realen Verlauf ab. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die Zersetzung des C_6N_{16} zu Folgeprodukten führt, die zu einem weiteren Widerstand für die Sauerstoffreduktion führen. Um diesem Rechnung zu tragen, wurde das Ersatzschaltbild 1 um ein zusätzliches RC-Glied erweitert. Wie die Ergebnisse in Abbildung 5-90, Seite 195 zeigen, führt diese Erweiterung zu einer besseren Simulation der Messwerte. Die Annahme eines zusätzlichen Widerstandes konnte somit bestätigt werden.

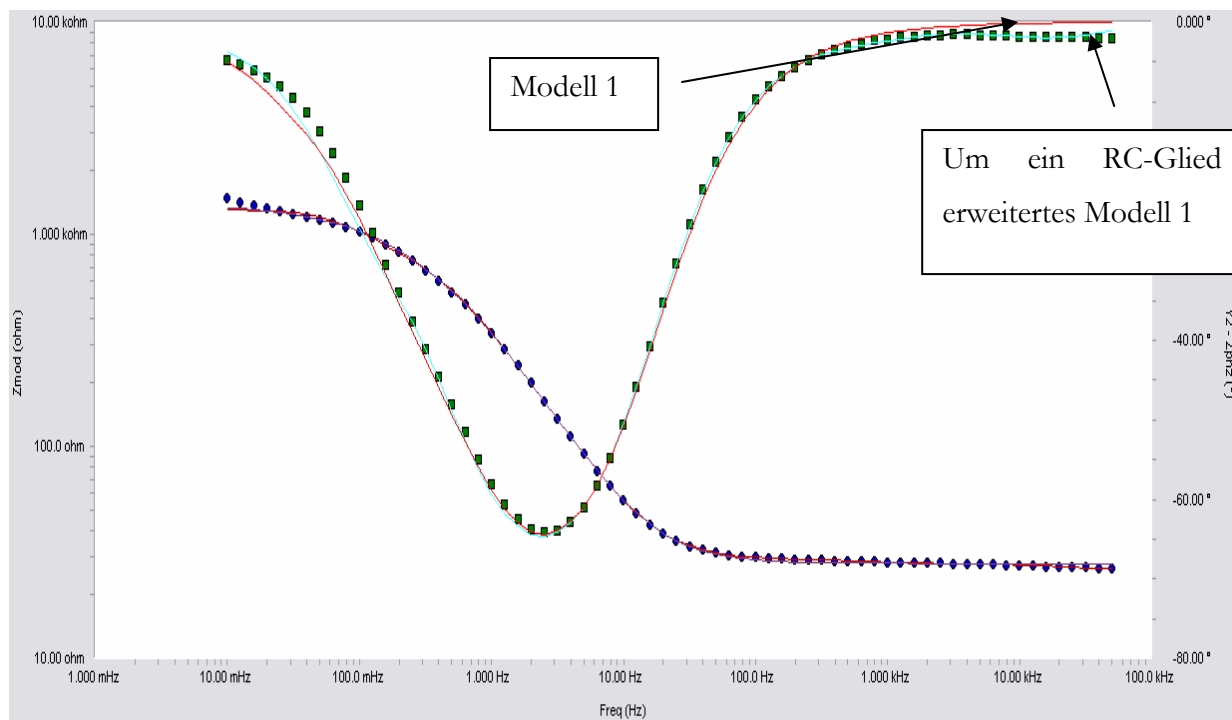


Abbildung 5-90 Aufgenommene und simulierte Bode-Plots von mit 10 mg C_6N_{16} vorbehandelten und mit FeTMPP-Cl imprägnierten MWCNTs für zwei Ersatzschaltbilder ($w(Fe)$: 1 Gew.-%, T_{pyr} : variabel, Ar, 1 h).

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt machten einen Zwiespalt bei der Suche nach einem geeigneten Ersatzschaltbild für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren deutlich. So führt auf der einen Seite ein Randles-Modell zu einer nur groben und unvollständigen Darstellung der Elektrodenvorgänge. Jedoch ist das Modell leicht verständlich und beruht nur auf wenigen Simulationsgrößen, die zudem nur mit einem geringen Fehler behaftet sind. Auf der anderen stehen die komplexeren Ersatzschaltbilder. Diese geben ein reales Bild von den Elektrodenvorgängen. Die simulierten Verläufe stimmen sehr genau mit den aufgenommenen Messpunkten überein. Jedoch ist das Modell komplexer. Es müssen mehr Größen simuliert werden, was im Umkehrschluss zu höheren Fehlern der einzelnen Größen führt. Man muss sich daher überlegen, ob man zugunsten der genaueren und realistischeren Ersatzschaltbilder diese Fehler in Kauf nimmt oder nicht.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese platinfreier Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs.

Hierzu wurden MWCNTs durch Imprägnierung mit verschiedenen Eisen-Stickstoff-Verbindungen und anschließender Hochtemperaturbehandlung (Pyrolyse) mit reaktiven Eisen-Stickstoff-Zentren modifiziert und in der elektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff im sauren Medium eingesetzt. Die elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels Zyklovoltammetrie und Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode.

Im ersten Teil der Arbeit sollte gezeigt werden, dass sich auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs aktive Sauerstoffreduktionskatalysatoren herstellen lassen. Dieses Ziel wurde erreicht. Die Ergebnisse haben deutlich gemacht, dass sich die mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs als aktive Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion erwiesen. Ihre Aktivität lag höher als analoge Katalysatoren auf Basis von Rußen die in der Literatur als Standardträgermaterial für Sauerstoffreduktionskatalysatoren eingesetzt werden. Dies zeigte, dass sich MWCNTs als geeignetes Trägermaterial für die Herstellung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren erweisen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen Syntheseparametern und der resultierenden Sauerstoffreduktionsaktivität untersucht. Als wichtigste Parameter für die Aktivität dieser Katalysatoren erwiesen sich dabei der Eisen- und Stickstoffgehalt, die Eigenschaften der MWCNTs selbst als auch der Pyrolyseprozess. Die Ergebnisse dieser Arbeit machten deutlich, dass alle Komponenten für die Herstellung aktiver Sauerstoffreduktionskatalysatoren wichtig und entscheidend sind:

Von den drei in dieser Arbeit eingesetzten Eisen-(Stickstoff)-Verbindungen Eisentetramethoxyphenylporphyrinchlorid (FeTMPP-Cl), Eisenphenanthrolin (Fe(phen)_3) und Eisenacetat (FeAc) erwies sich das Eisenporphyrin zur Herstellung aktiver Katalysatoren am geeigneten. Für diese Katalysatoren stieg die Aktivität mit Zunahme des Massengehaltes der Eisen-Stickstoff-Verbindung im untersuchten Bereich von 1 bis 3 Gew.-% annähernd linear an. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Abhängigkeit der Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs von der Länge und dem äußeren Durchmesser der Nanotubes untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität und die Selektivität der Katalysatoren bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion mit abnehmender Länge und

abnehmendem Außendurchmesser der Nanotubes zunimmt. In gleicher Weise nahmen auch die Zahl der übertragenen Elektronen und damit die Selektivität bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion zu.

Eine oxidative Vorbehandlung der MWCNTs in der Gas- (Luft) oder in der Flüssigphase (HNO_3) führte im Falle der Oxidation mit HNO_3 zur Bildung elektrochemisch detektierbarer, überwiegend sauerstoffhaltiger Gruppen auf der MWCNTs-Oberfläche, und einem damit verbundenen Aktivitätsanstieg der MWCNTs. Auch für eine anschließende Modifizierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren erwies sich die Oxidation als wichtiger Syntheseschritt, und führte im Vergleich zur Imprägnierung der unmodifizierten MWCNTs zu einer deutlichen Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung.

Ohne Vorbehandlung der MWCNTs stiegen die Aktivität und die Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs mit zunehmender Pyrolysetemperatur von 250 bis 650 °C zunächst an, erreichten ein Maximum im Bereich zwischen 650 und 750 °C und fielen danach ab. Wurden die MWCNTs vor der Imprägnierung mit Eisen-Stickstoff-Zentren mit Stickstoff angereichert - entweder während der MWCNTs-Synthese oder durch Behandlung mit einer stickstoffreichen Vorläuferverbindung 2,5,8-Triazido-s-Heptazin (C_6N_{16}) - so änderte sich sowohl das Aktivitäts- als auch das Selektivitätsverhalten der Katalysatoren speziell bei hohen Temperaturen. XPS-Messungen zeigten, dass die jeweilige Aktivität mit dem Stickstoffgehalt der Katalysatoren korreliert war. Je höher dieser war, desto höher war auch die Aktivität. Die Imprägnierung der MWCNTs mit C_6N_{16} und die anschließende Zersetzung der stickstoffreichen Vorläuferverbindung stellten hierbei einen völlig neuartigen Syntheseweg dar, um MWCNTs mit Stickstoff anzureichern.

Die Variation von Haltezeit und Aufheizrate während des Pyrolyseprozesses hat für die Sauerstoffreduktionsaktivität der mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs nur einen geringfügigen Einfluss. Dagegen zeigte sich ein deutlicher Einfluss in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre. Eine Pyrolyse in Wasserstoff führte zur höchsten Aktivität, gefolgt von der Pyrolyse in Stickstoff und Argon.

Im dritten Teil der Arbeit wurden die Vorgänge während der Pyrolyse und der Bildung der Aktivzentren näher untersucht. Durch Kombination von elektrochemischen- (CV und RDE) mit XPS, TEM und TG/MS-Untersuchungen konnte ein genaues Bild von den Vorgängen während der Pyrolyse und der Bildung der Aktivzentren in pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren erhalten werden: Bis ca. 300 °C ist das Eisenporphyrin vollständig intakt. Ab 300 °C beginnen sich die Methoxygruppen abzuspalten, parallel dazu wird auch der Chlorligand abgegeben, wodurch sich die Koordinationszahl des Eisens von drei auf zwei verringert. Mit

steigender Temperatur lagern sich die Porphyrinmoleküle zunächst zu polymerartigen Verbindungen zusammen, die im Weiteren Verlauf der Pyrolyse zu einer leitfähigen Kohlenstoffmatrix umgewandelt werden, in die die Aktivzentren eingebettet sind. Ab 750 °C führen die Zersetzung des Porphyrins und die beginnende Umwandlung der Kohlenstoffmatrix zur allmählichen Zerstörung der Aktivzentren und einer Freisetzung der Metallionen. Gleichzeitig nahm die Aktivität der Katalysatoren ab.

Alternativ zum herkömmlichen Imprägnierungsprozess erfolgte die Imprägnierung der MWCNTs in dieser Arbeit auch elektrochemisch durch elektrochemische Pulsabscheidung von FeTMPP-Cl und Fe(phen)₃. Es konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Pulsabscheidung im Vergleich zur einfachen, wässrigen Imprägnierung bei gleicher Pyrolysetemperatur zu deutlich höheren Aktivitäten führte.

Stabilitätsuntersuchungen an bei 550 und 850 °C pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysatoren ergaben, dass die bei der niedrigen Temperatur pyrolysierten MWCNTs zwar eine höhere Aktivität aufwiesen, ihrer Stabilität jedoch geringer war als die der bei 850 °C behandelten Katalysatoren.

In den meisten Fällen ließ sich das Aktivitätsverhalten der Katalysatoren auch mit Hilfe der Impedanzspektroskopie verifizieren, die im letzten Teil der Arbeit im Mittelpunkt stand. Hohe Aktivitäten korrelierten hierbei mit niedrigen Reaktionswiderständen (Durchtrittswiderständen) und umgekehrt, so dass hieraus eine Begründung für das Aktivitätsverhalten abgeleitet werden konnte. Als wichtigste Einflussfaktoren auf das Impedanzspektrum konnten das Potenzial sowie die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode während der Messung identifiziert werden.

Die aus den abgeleiteten Ersatzschaltbildern ermittelten Simulationsgrößen waren mit hohen Fehlern behaftet und erlaubten durch keinen genaueren Einblick in die Vorgänge der Sauerstoffreduktion. Jedoch zeigten sie eine gute Übereinstimmung zwischen realem und simulierten Impedanzverlauf und konnten ein realistisches Bild von den Vorgängen an der Elektrode aufzeigen.

7 Anhang

7.1 Grundlagen der elektrochemischen Messmethoden

Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens erfolgte mit verschiedenen Messmethoden, deren Grundlagen im Folgenden näher vorgestellt werden.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beruhen auf dem potenziodynamischen Verfahren, d.h. der Elektrode wurde ein Potenzial vorgegeben und der fließende Strom gemessen und aufgezeichnet. Das Ergebnis solcher Messungen sind charakteristische Strom/Spannungskurven, aus deren Verlauf Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten eines Katalysators möglich waren.

7.1.1 Zykovoltammetrie (cyclic voltammetry, CV)

Zu den am meist verwendeten Untersuchungsmethoden in der Elektrochemie zählt die Zykovoltammetrie, bei der das Elektrodenpotenzial innerhalb von zwei Potenzialgrenzen zyklisch – daher der Name der Methode - variiert wird.

Das Grundprinzip dieser Technik ist in Abbildung 7-1 dargestellt.

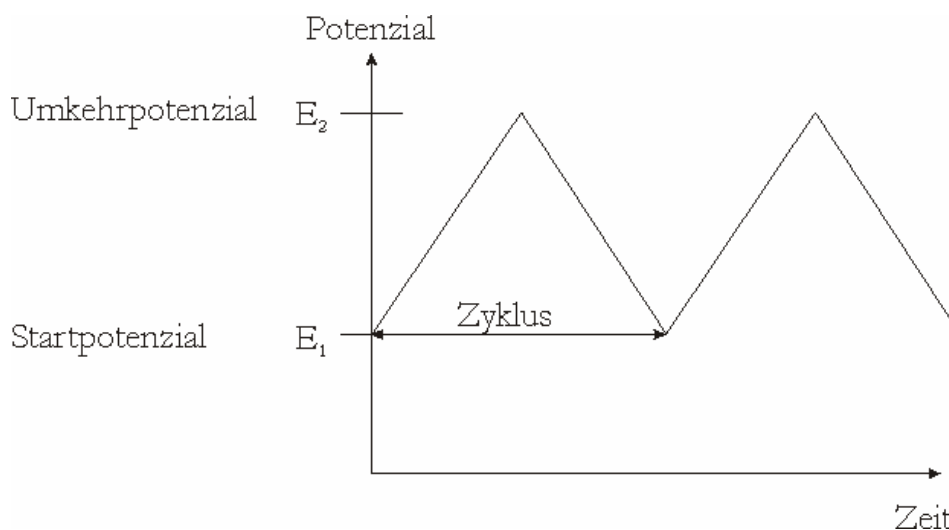


Abbildung 7-1 Grundprinzip der Zykovoltammetrie.

Ausgehend von einem Startpotenzial E_1 wird das angelegte Elektrodenpotenzial zeitlich linear bis zu einem Umkehrpotenzial E_2 variiert und danach wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert E_1 zurückgeführt. Aufgrund des dreiecksähnlichen Potenzial/Zeit-Verlaufes wird die Methode auch als Dreiecksspannung bezeichnet. Ist der Ausgangswert E_1 wieder erreicht, wird von einem

Zyklus gesprochen. Das Ergebnis einer Zyklovoltammetrischen Messung ist ein Zyklovoltammogramm, in dem das angelegte Potenzial in Abhängigkeit des detektierten Stromes aufgetragen wird. Negative (kathodische) Ströme entstehen dabei, wenn die elektroaktive Spezies durch die Aufnahme von Elektronen aus der Elektrode reduziert wird (z.B. Strom aufgrund der Sauerstoffreduktion). Umgekehrt werden positive (anodische) Ströme gemessen, wenn die Elektrode Elektronen von der Substanz aufnimmt (Oxidation).

Der bei CV-Messungen registrierte Strom setzt aus mehreren Anteilen zusammen:

1) Faradaysche Ströme

Befinden sich im Elektrolyten redoxaktive Spezies, so finden in Abhängigkeit des angelegten Potenzials Redoxprozesse statt. Der dabei fließende Strom wird als Faradayscher Strom bezeichnet. Seine Höhe hängt von der Konzentration der im Elektrolyten vorhandenen Redoxspezies ab. In der vorliegenden Arbeit ist der Stromfluss aufgrund der Reduktion des Sauerstoffs ein Faradayscher Strom. Dieser wird sowohl durch die Kinetik, d.h. den Elektronentransfer, als auch durch den Antransport der Edukte und den Abtransport der Produkte, d.h. die Diffusion, bestimmt.

2) Adsorptive Ströme

Beruht der gemessene Strom nicht auf redoxaktiven Substanzen im Elektrolyten selbst, sondern wird durch Elektronenprozesse aufgrund der chemischen Beladung auf der Elektrodenoberfläche hervorgerufen, so wird von adsorptiven Strömen gesprochen. Ein Beispiel für adsorptive Ströme sind Deckschichtströme, die ihre Grundlage im Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemiesorptionsschichten aufgrund der Zersetzung des wässrigen Elektrolyten haben.

3) Kapazitive Ströme

Treten weder Faradaysche - noch adsorptive Ströme auf, so beruht der gemessene Strom auf einer Auf- und Entladung der elektrolytischen Doppelschicht, die sich zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten aufbaut und man spricht von kapazitiven Strömen.

Deren Höhe hängt nach Gleichung 7-1 von der gewählten Vorschubgeschwindigkeit eines CV-Experimentes ab.

$$i_c = C \cdot \frac{dE}{dt}$$

Mit i_c = kapazitiver Strom

C = Doppelschichtkapazität

$\frac{dE}{dt}$ = Vorschubgeschwindigkeit

Eine Abnahme der Vorschubgeschwindigkeit hat eine Abnahme des kapazitiven Stromes zur Folge (Abbildung 7-2).

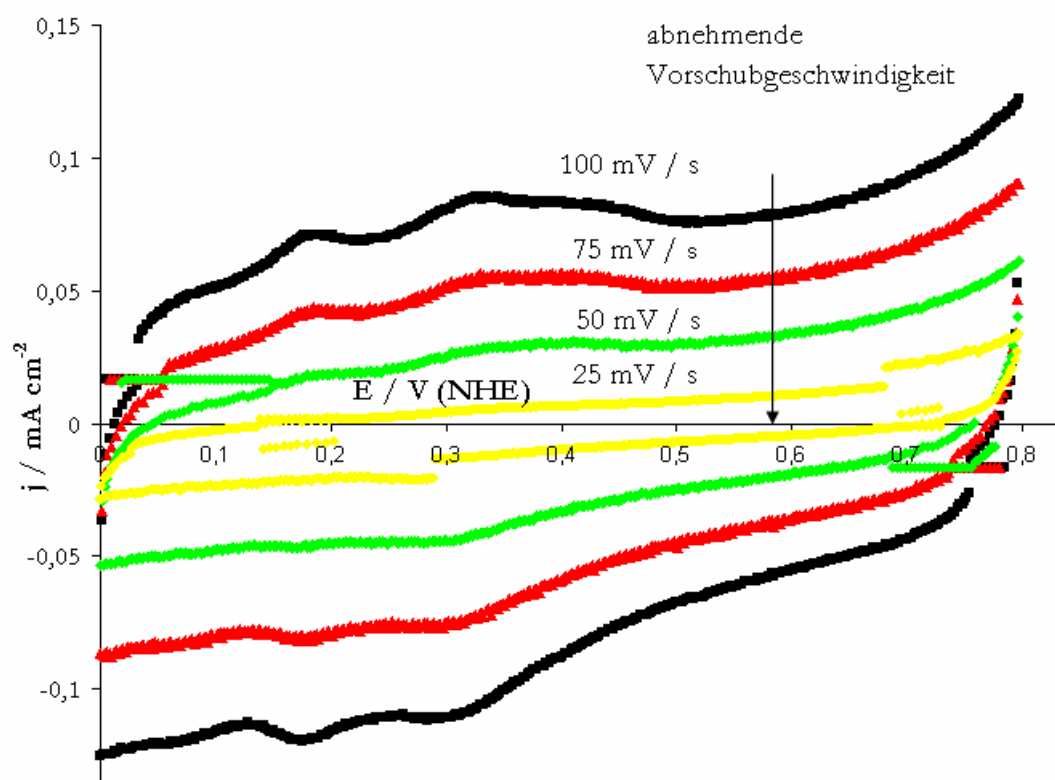


Abbildung 7-2 Zyklovoltammogramm eines bei 950 °C pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (mit Stickstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Datenaufnahmeintervall: 0,1 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h).

Werden CV-Experimente mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt, so ist durch eine Auftragung der vorgegebenen Vorschubgeschwindigkeit in Abhängigkeit des gemessenen Stromes, die Bestimmung der Doppelschichtkapazität C möglich (Abbildung 7-3, Seite 202). Für den in Abbildung 7-2 auf Seite 201 untersuchten Katalysator ergibt sich eine Steigung und damit eine Doppelschichtkapazität von 0,9 mF/cm².

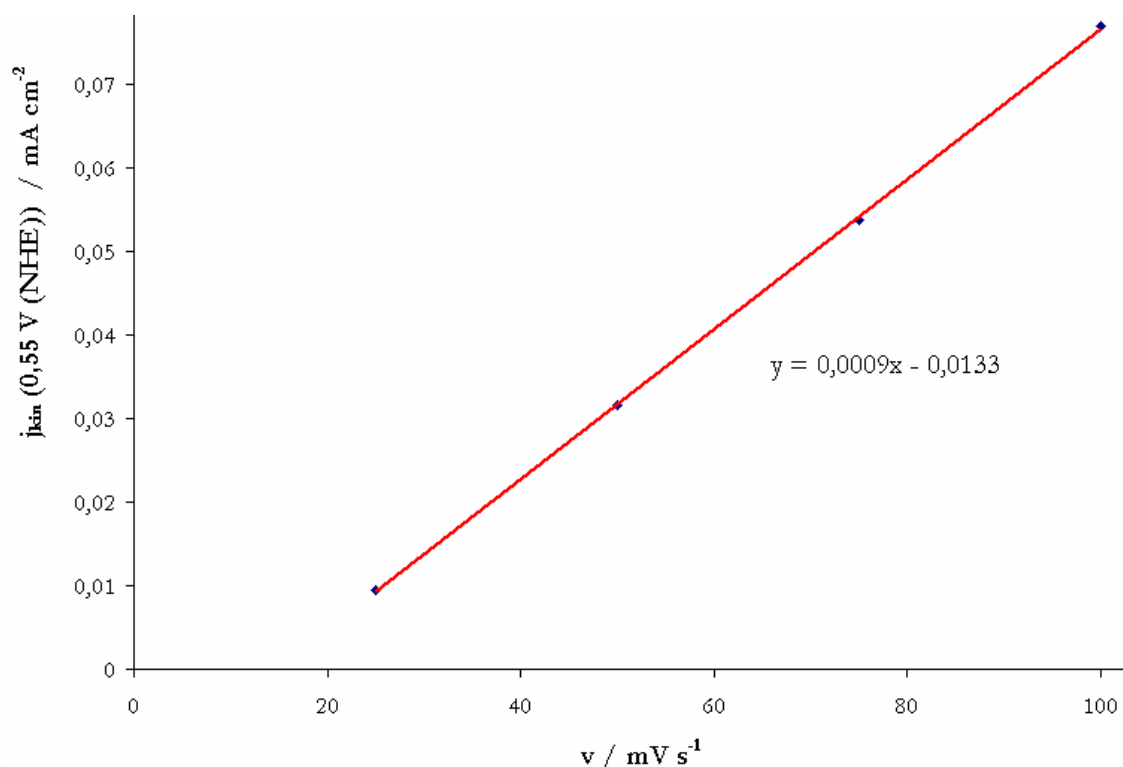


Abbildung 7-3 Auftragung der Stromdichte bei einem Potenzial von 0,55 V (NHE) gegen die vorgegebene Vorschubgeschwindigkeit zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität.

Liegt eine direkte Proportionalität zwischen der elektrochemisch, zugänglichen Oberfläche und der Kapazität vor, so kann die Doppelschichtkapazität verwendet werden, um die elektrochemisch aktive Oberfläche eines Katalysators abzuschätzen. In der vorliegenden Arbeit wurden auf diese Weise die elektrochemisch zugänglichen Oberflächen von verschiedenen Katalysatoren miteinander verglichen, indem die kapazitiven Ströme bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit miteinander verglichen wurden.

Charakteristisches Merkmal für zykl voltammetrische Messungen ist eine ruhende Lösung, d.h. die Elektrode befindet sich die gesamte Messzeit über in Ruhe. Dadurch unterscheidet sich die Zyklovoltammetrie elementar von der

7.1.2 RDE-Methode (Rotierende Scheibenelektrode Rotating-Disc-Electrode)

7.1.2.1 Grundlagen

Der bei Strom-Spannungskurven detektierte Faradaysche Strom wird durch das Zusammenwirken von Ladungsdurchtritt und Stofftransport bestimmt. Der messbare Strom i setzt sich daher aus einer kinetischen (i_{kin})- und einer Diffusionskomponente (i_{diff}) zusammen.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_{diff}} \quad 7-2$$

Mit i = gemessener Gesamtstrom

i_{kin} = kinetischer Anteil des Gesamtstromes

i_{diff} = Diffusionsanteil des Gesamtstromes

In der Regel wird der gemessene Strom auf die Elektrodenfläche bezogen und man spricht von der Stromdichte j .

$$j = \frac{i}{A} \quad 7-3$$

Mit j = Stromdichte

A = Elektrodenfläche

Damit ergibt sich für Gleichung 7-2:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{kin}} + \frac{1}{j_{diff}} \quad 7-4$$

Für Aussagen über die elektrochemische Aktivität ist alleine der aufgrund der Sauerstoffreduktion resultierende kinetische Anteil des Stromes, j_{kin} , interessant. Er ist ein Maß für die intrinsische Aktivität eines Elektrokatalysators unabhängig von Stofftransporteffekten. Um ihn zu erhalten, muss nach Gleichung 7-4 die Diffusionsstromdichte, j_{diff} , berechnet werden.

Die Bestimmung von j_{diff} und damit die Bestimmung von j_{kin} ist das eigentliche Ziel einer RDE-Messung.

Bei Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode wird die Elektrode während der Aufnahme der Strom-Spannungskurve rotiert. Dadurch wird ein kontrollierter und berechenbarer Massentransport des Sauerstoffs zur Elektrode hin erreicht (vgl. Gleichung 7-5). Der Transport der Sauerstoffmoleküle zur Elektrodenoberfläche wird durch eine vorgelagerte Lösungsschicht - die Nernstsche Diffusionsschicht - begrenzt, innerhalb derer der Stofftransport ausschließlich über Diffusion erfolgt. Basis der RDE-Technik ist die Tatsache, dass die Dicke der Diffusionsschicht von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode abhängt.

$$\delta_N = 1,61 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad 7-5$$

Mit δ_N = Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht

D = Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in 0,5 M H_2SO_4

ν = kinematische Viskosität der Elektrolytlösung

ω = Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode

In dieser Arbeit wurde mit Umdrehungsgeschwindigkeiten zwischen 400 und 1600 rpm gearbeitet. Für 0,5 M H_2SO_4 betragen die Konstanten: $D = 1,93 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $\nu = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.⁸⁰ Hieraus ergibt sich eine Grenzsichtdicke zwischen 30 μm (für 400 rpm) und 15 μm (für 1600 rpm) ergibt. Das Diffusionsgeschehen vor der Elektrode spielt sich für die verwendeten Umdrehungsgeschwindigkeiten also in einem Bereich zwischen 30 und 15 μm ab.

Durch die Wahl der Umdrehungsgeschwindigkeit lässt sich nach Gleichung 7-5 die Dicke der Diffusionsschicht bestimmen und so ein kontrollierter und berechenbarer Massentransport zur Elektrode hin erreichen, wodurch i_{diff} bestimmbar wird.

Das Ergebnis einer RDE-Messung sind rotationsabhängige Polarisationskurven, d.h. eine Strom-Spannungskurve in Abhängigkeit von der vorgegebenen Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode. Aufgetragen wird dabei das vorgegebene Potenzial in Abhängigkeit des flächenbezogenen Reduktionsstromes, der Stromdichte. Die rotationsabhängigen Polarisationskurven eines kommerziellen Platin-Katalysators sind in Abbildung 7-4 gezeigt.

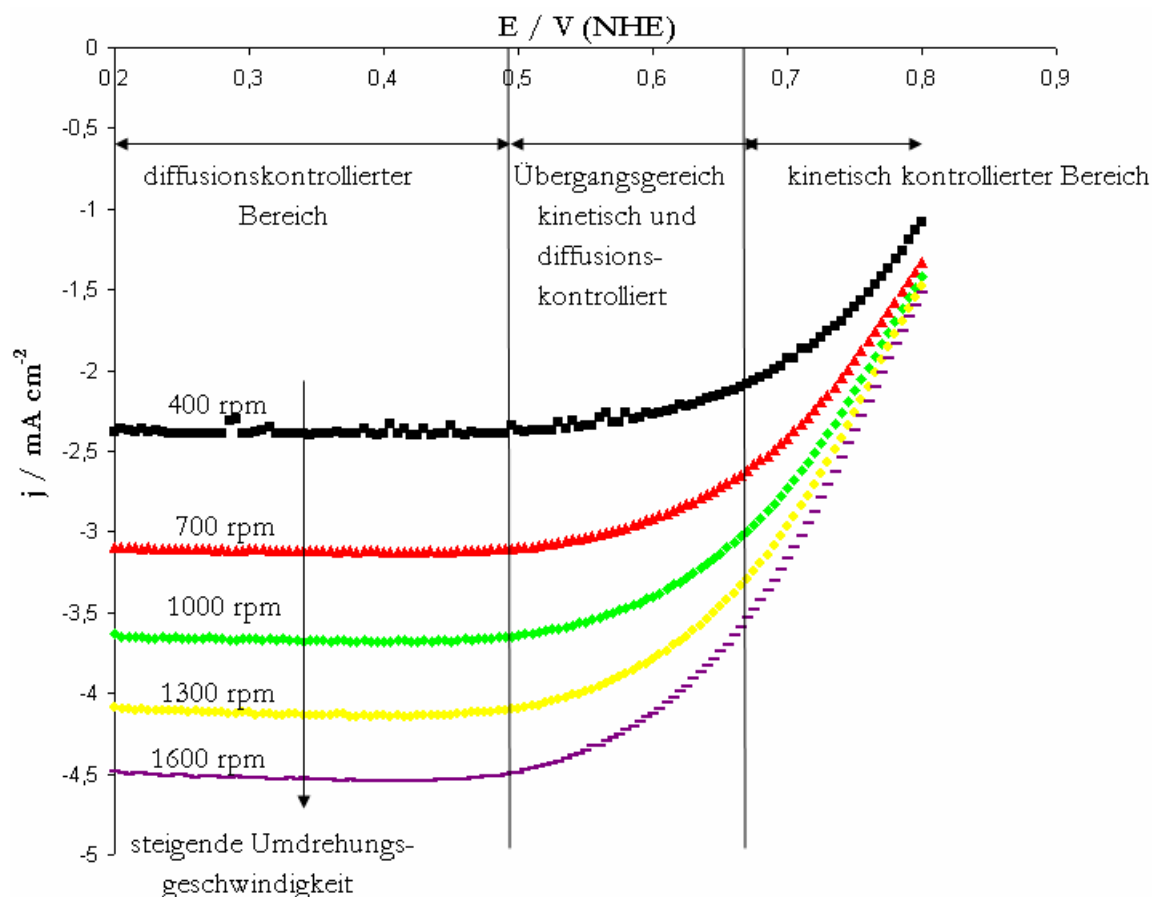


Abbildung 7-4 Polarisationskurven für einen kommerziellen Platin-Katalysator (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H_2SO_4 , Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT)

In Abhängigkeit vom gewählten Potenzial lassen sich die Polarisationskurven in drei Bereiche unterteilen:

1) 0,8 bis 0,7 V (NHE) kinetisch kontrollierter Bereich der Sauerstoffreduktion

Das Verhalten der Stromspannungskurve in diesem Bereich wird ausschließlich durch die Kinetik der Sauerstoffreduktion bestimmt; der detektierte Strom steigt - der Butler-Vollmer-Gleichung entsprechend - mit abnehmendem Potenzial annähernd exponentiell an. Die Geschwindigkeit der Reduktion ist so langsam, dass immer genügend Sauerstoff zur Elektrode gelangt.

2) 0,7 bis 0,5 V (NHE) kinetisch- und diffusionskontrollierter Übergangsbereich der Sauerstoffreduktion

Mit abnehmendem Potenzial wird immer mehr Sauerstoff an der Elektrode reduziert, so dass der Transport der Sauerstoffmoleküle durch die Nernstsche Grenzschicht immer mehr an Bedeutung gewinnt. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion in diesem Übergangsbereich wird durch die Überlagerung von Kinetik und Diffusion bestimmt.

3) 0,5 bis 0 V (NHE) Diffusionskontrollierter Bereich der Sauerstoffreduktion

Mit weiter abnehmendem Potenzial wird die Sauerstoffreduktion so schnell, dass die Diffusion des Sauerstoffs durch die Grenzschicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reduktion darstellt und nicht mehr genügend Sauerstoffmoleküle zur Elektrode gelangen. Es kommt zu einer Stagnation des Reduktionsstromes und die Strom-Spannungskurve verläuft in diesem Bereich idealerweise in ein Plateau. Wie nach Gleichung 7-5 zu erwarten, nimmt der Diffusionsstrom mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode zu (Abbildung 7-4, Seite 204).

Die Ausbildung eines Strom-Plateaus mit abnehmendem Potenzial als Kennzeichen des diffusionskontrollierten Bereiches der Reaktion, findet man in der Regel hauptsächlich für Katalysatoren auf Basis von Platin. Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren auf Basis von mit Eisen-Stickstoff-Zentren modifizierten MWCNTs jedoch zeigen im Gegensatz dazu einen etwas anderen Verlauf (Abbildung 7-5, Seite 206). So ist kein ausgeprägtes Strom-Plateau zu beobachten und dadurch auch keine klare Trennung zwischen Übergangs- und diffusionskontrolliertem Bereich möglich. Eine ausführliche Diskussion über mögliche Ursachen hierzu findet sich in¹⁹².

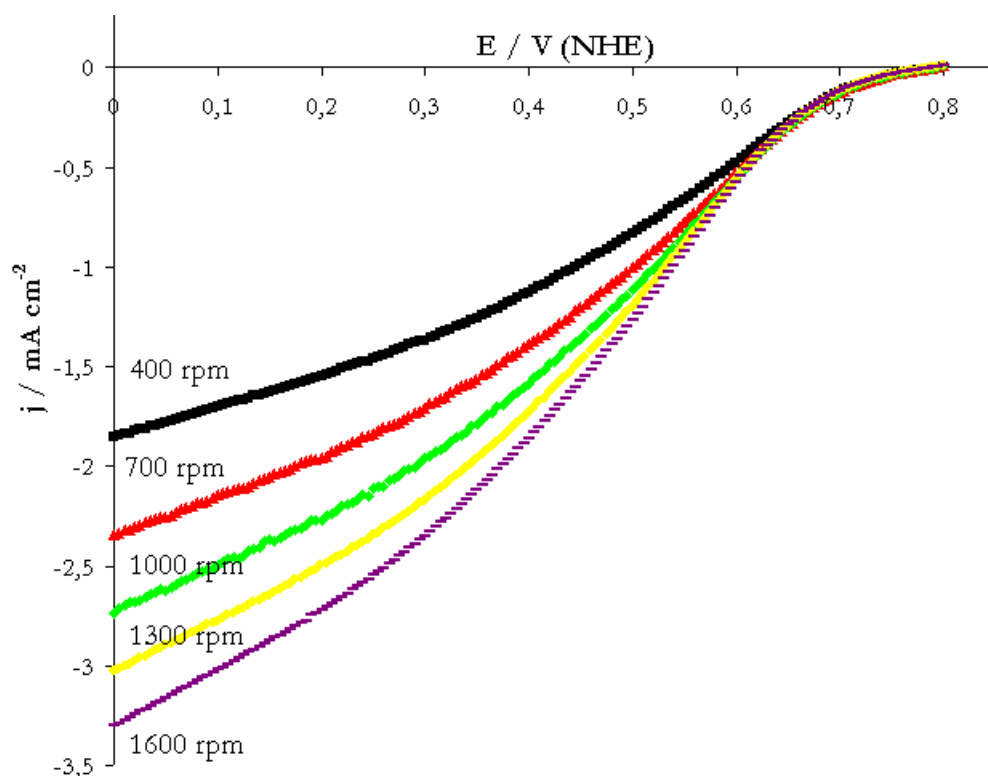


Abbildung 7-5 Polarisationskurven für einen bei 650 °C im Argonstrom pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysators (mit Sauerstoff gespülte 0,5 M H₂SO₄, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Datenaufnahmeintervall: 5 mV, RT, w(Fe): 1 Gew.-%).

7.1.2.2 Bestimmung der kinetischen Stromdichte aus den aufgenommenen Polarisationskurven

Zur Bestimmung der kinetischen Stromdichte aus den aufgenommenen Polarisationskurven hat sich die **Koutecky-Levich-Auswertung** etabliert. Grundlage der Auswertung ist die Koutecky-Levich-Gleichung 7-6, die einen Zusammenhang zwischen der Diffusionsstromdichte j_{diff} und der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode, ω , liefert:

$$j_{diff} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} \quad 7-6$$

Mit n = Anzahl der übertragenen Elektronen

F = Faraday-Konstante

c_0 = Sauerstoff-Sättigungskonzentration in 0,5 M H₂SO₄

Konstante Größen werden in der Levich-Konstanten B zusammengefasst:

$$B = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \quad 7-7$$

Dadurch vereinfacht sich Gleichung 7-6 zu:

$$j_{diff} = B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} \quad 7-8$$

Dies eingesetzt in Gleichung 7-4 ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{kin}} + \frac{1}{B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2}} \quad 7-9$$

In der Praxis wird so vorgegangen, dass Polarisationskurven bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Elektrode aufgenommen werden. Aus dem Verlauf wird dann der diffusionskontrollierte Bereich der Reaktion bestimmt (meistens die Potenzialwerte am Ende der Polarisationskurve - für das obige Beispiel in Abbildung 7-5 auf Seite 206 0 bis 0,1 oder 0,2 V (NHE)). Der in diesem Bereich gemessene Strom wird fast ausschließlich durch die Diffusion bestimmt, d.h. $1/j \approx 1/j_{diff}$. Es wird nun der detektierte Gesamtstrom ($1/j$) in Abhängigkeit von der jeweiligen Umdrehungsgeschwindigkeit ($1/\omega^{1/2}$) aufgetragen (Koutecky-Levich-Auftragung). Dadurch ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $m = 1/B \cdot c_0$ (vgl. Gl. (7-9)) und dem Achsenabschnitt $1/j_{kin}$ (j_{kin} wird jedoch anders bestimmt- siehe Gleichung 7-10). Der Diffusionsbereich umfasst in der Regel einen größeren Potenzialbereich. Für jeden Potenzialwert wird daher eine Gerade mit einer anderen Steigung erhalten (Abbildung 7-6).

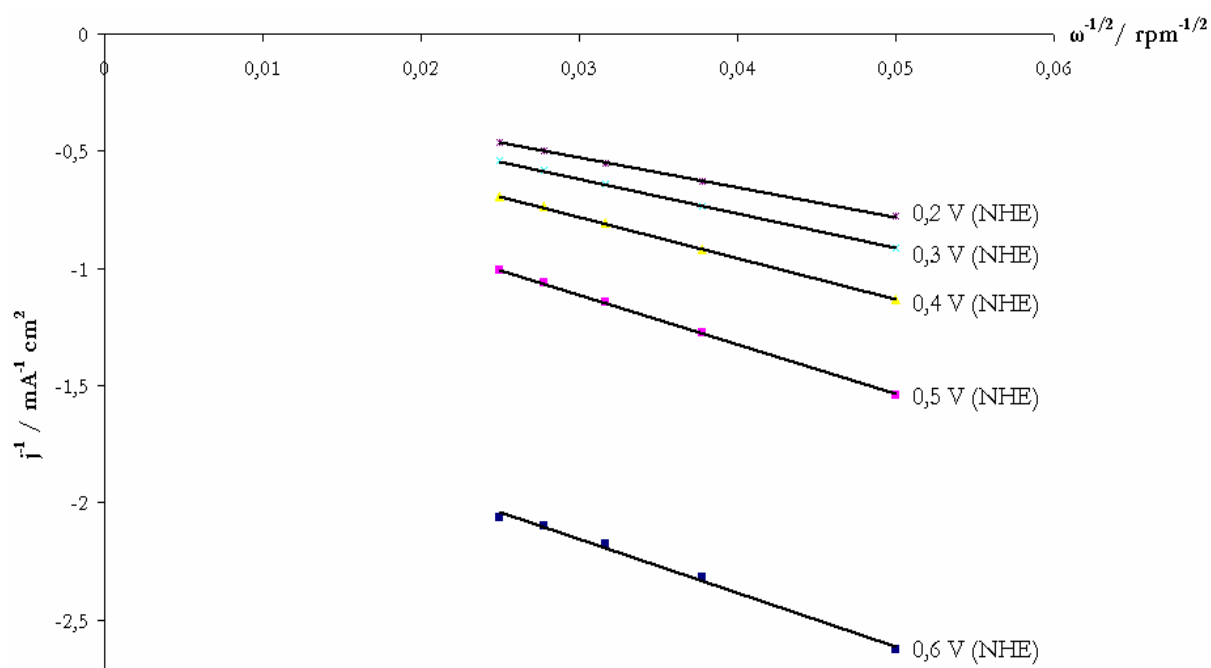


Abbildung 7-6 Koutecky-Levich-Auftragung für einen bei 650 °C im Argonstrom pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysator (w(Fe): 1 Gew.-%).

Durch Mittelung aller aufgenommenen Geradensteigungen wird ein mittlerer Wert von $B \cdot c_0$ bestimmt. Dieser wird in Gleichung 7-8 eingesetzt, wodurch sich für jede Umdrehungsgeschwindigkeit die Diffusionsstromdichte bestimmen lässt. Die kinetische Stromdichte im gesamten Potenzialbereich wird berechnet, indem Gleichung 7-2 nach i_{kin} umgestellt wird:

$$j_{kin} = \frac{j_{diff} \cdot j}{j_{diff} - j} \quad j < 90\% j_{diff} \quad 7-10$$

Eine Auftragung von $\log(-i_{kin})$ gegen das vorgegebene Potenzial wird als **Tafel-Auftragung** bezeichnet, aus der sich die kinetische Stromdichte in Abhängigkeit des Potenzials direkt ablesen lässt (Abbildung 7-7).

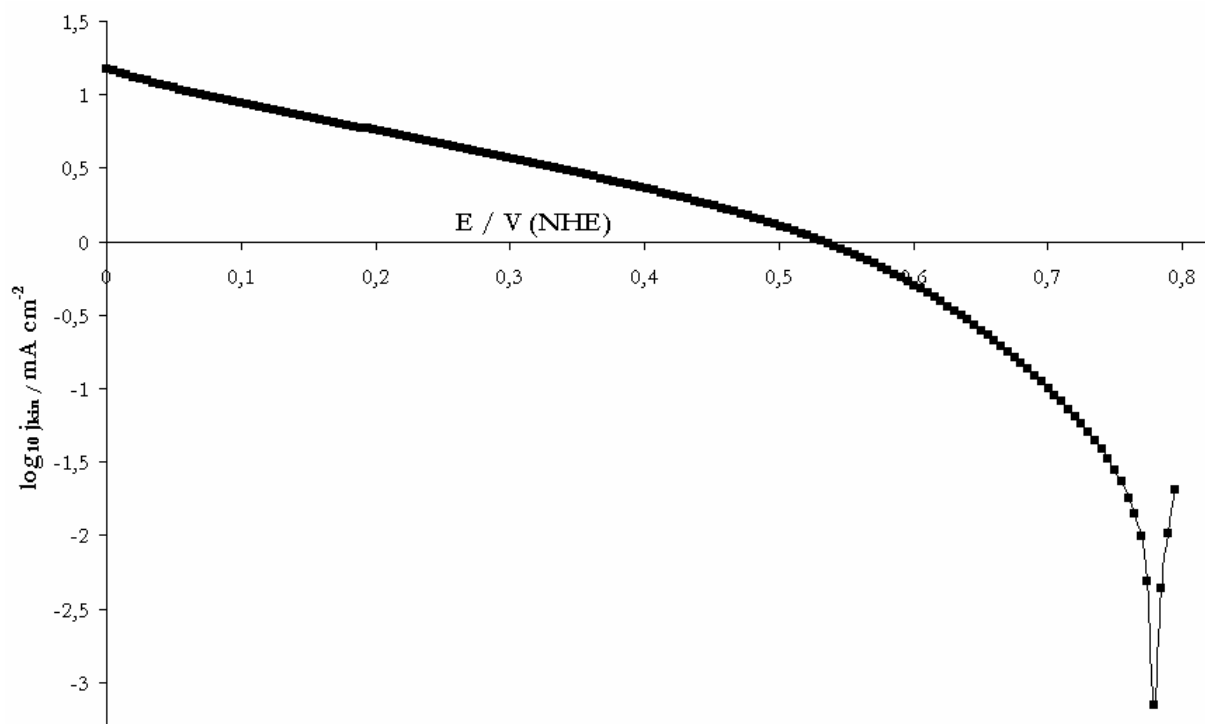


Abbildung 7-7 Tafel-Auftragung für einen bei 650 °C pyrolysierten FeTMPP-Cl/MWCNTs-Katalysator (w(Fe): 1 Gew.-%, Ar, 1 h).

Aus dem bestimmten B ist es nach Gleichung 7-7 zudem möglich auf die Zahl der während der Sauerstoffreduktion durchschnittlich übertragenen Elektronen und damit indirekt auf die jeweilige Selektivität des untersuchten Katalysators bezüglich der direkten Sauerstoffreduktion zu schließen (siehe Abschnitt 4.2.2.3).

Um die aufgenommenen Daten schnell und effektiv auszuwerten, wurde mit Hilfe von Excel-VBA ein entsprechendes Auswertungsprogramm geschrieben, das innerhalb weniger Minuten den bestimmten kinetischen Strom und die Tafel-Auftragung ausgab.

7.1.3 Impedanz

7.1.3.1 Motivation

Das thermodynamische Gleichgewichtspotenzial der Sauerstoffreduktion beträgt $E^{\ominus} = 1,23 \text{ V}$ (NHE). Werden jedoch die aufgenommenen Strom-Spannungskurven miteinander verglichen, so beginnt der Reduktionsstrom aufgrund der Sauerstoffreduktion bei deutlich niedrigeren Potenzialen. Die Potenzialdifferenz zwischen dem thermodynamischen Gleichgewichtspotenzial E^{\ominus} und dem Potenzial E_0 , bei dem die Sauerstoffreduktion einsetzt (Onset-Potenzial) wird als **Überspannung η** bezeichnet.

$$E_i = E_0 - \eta \quad 7-11$$

Der Grund für die Überspannung liegt in der Sauerstoffreduktion selbst begründet. So muss ein Sauerstoffmolekül mehrere Schritte durchlaufen, bevor es an der Elektrode reduziert wird (vgl. Abbildung 2-1, Seite 13). Dies führt zu unterschiedlichen Beiträgen zur Überspannung. Jedem Schritt wird ein Überspannungsterm zugeordnet, die in der Summe die messbare Gesamtüberspannung ergeben.

$$\eta = \eta_{diff} + \eta_D + \eta_{ad} + \eta_R \quad 7-12$$

Mit	η_{diff}	Diffusionsüberspannungen durch Hemmungen im Stofftransport
	η_D	Durchtrittsüberspannungen durch Hemmungen beim Ladungsdurchtritt
	η_{ad}	Adsorptionsüberspannungen durch gehemmte Adsorption
	η_R	Reaktionsüberspannungen durch vor- und nachgelagerte Reaktionsschritte

Die Komplexität jedes einzelnen Schrittes für sich als auch die gegenseitige Abhängigkeit der Einzelprozesse verhindern eine vollständige Beschreibung der Sauerstoffreduktion.

In standardmäßig durchgeführten Gleichstrommessungen kann nur der Gesamtbeitrag der Hemmungen, die Überspannung η bestimmt werden.

Anders verhält es sich bei Wechselstrommessungen, die einer Impedanzmessung zugrunde liegen. Dort trägt jeder einzelne Überspannungsterm in unterschiedlichem Maße zur messbaren Gesamtimpedanz des Systems bei und kann letztendlich bestimmt werden. Hieraus sind Rückschlüsse auf die untersuchte Reaktion und die Parameter für die ablaufenden Prozesse möglich.

7.1.3.2 Grundlagen

Ausgehend von einem wählbaren, während der Messung konstanten Potenzial E wird das zu untersuchende System (in dieser Arbeit die elektrochemische Zelle inklusive Katalysator) mit einer sinusförmigen Spannung der Frequenz f gestört. Die Amplitude E_0 wird dabei vorgegeben, während die Frequenz f variiert wird.

$$E_t = E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad 7-13$$

Mit E_t = sinusförmiges Anregungssignal

E_0 = Amplitude des sinusförmigen Anregungssignals

ω = Winkelgeschwindigkeit

t = Zeit

Die Winkelgeschwindigkeit ω ist über Gleichung 7-14 mit der Anregungsfrequenz des elektrochemischen Systems verknüpft

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad 7-14$$

Mit f = Anregungsfrequenz

Ist die vorgegebene Amplitude E_0 hinreichend klein (1 bis 10 mV), so ist der resultierende Wechselstrom ebenfalls sinusförmig und unterscheidet sich von der Wechselspannung nur durch die Größe der Amplitude und der Phasenlage zwischen Strom und Spannung

$$I_t = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi) \quad 7-15$$

Mit I_t = sinusförmige Stromantwort des Systems

I_0 = Amplitude der sinusförmigen Stromantwort des Systems

ϕ = Phasenverschiebung

Für einen Ohmschen Widerstand ist die Phasenverschiebung zwischen Wechselspannung und Wechselstrom 0. Wird der Ohmsche Widerstand jedoch durch einen Kondensator, einen kapazitiven Widerstand ersetzt, so kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen beiden Größen (Abbildung 7-8, Seite 211).

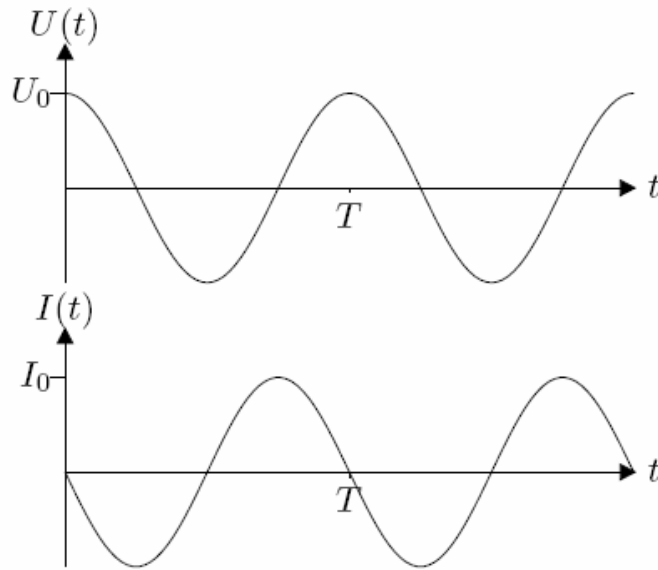


Abbildung 7-8 Phasenverschiebung zwischen vorgegebener Spannung und resultierendem Strom für einen kapazitiven Widerstand: I läuft U um $\pi/2$ voraus.

Der Quotient aus sinusförmiger Spannung und resultierender Stromantwort des Systems wird (analog dem Ohmschen Gesetz) als Widerstand bei Wechselspannungen, als **Impedanz** Z , bezeichnet.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \phi)} \quad 7-16$$

Für nicht Ohmsche Widerstände ist $\phi \neq 0$ und Z von der Frequenz abhängig. In der experimentellen Durchführung einer Impedanzmessung wird (bei konstanter Anregungsamplitude und -potenzial) für eine Reihe verschiedener Frequenzen die Stromantwort des untersuchten Systems aufgenommen und daraus die Impedanz als Funktion der Anregungsfrequenz berechnet. In Analogie zu spektroskopischen Untersuchungen wird häufig auch von der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (**E**lectrochemical **I**mpedance **S**pectroscopy, EIS) gesprochen.

Häufig ist es üblich die Impedanz als komplexe Funktion in Polarkoordinaten anzugeben. Unter Verwendung der Eulerschen Formel,

$$\exp(j \cdot \phi) = \cos \phi + j \cdot \sin \phi \quad 7-17$$

ergibt sich für die Impedanz in Polarkoordinaten:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 \cdot \exp(j \cdot \phi) = Z_0 \cdot (\cos \phi + j \cdot \sin \phi) = Z' + jZ'' \quad 7-18$$

Mit $Z' = Z_0 \cdot \cos \phi$ als Realteil der Impedanz und

$jZ'' = j \cdot Z_0 \cdot \sin \phi$ als Imaginärteil der Impedanz

7.1.3.3 Darstellung und Auswertung der aufgenommenen Impedanzspektren

Das Ergebnis einer Impedanzmessung ist ein Impedanzspektrum. Für die Darstellung eines Impedanzspektrums gibt es verschiedene Möglichkeiten. In der Darstellung nach Bode wird die gemessene Impedanz oder die Phasenverschiebung als Funktion der vorgegebenen Frequenz aufgetragen. In der Darstellung nach Nyquist wird der imaginäre Teil der Impedanz ($\text{Im}Z$ oder Z'') gegen den realen Teil ($\text{Re}Z$ oder Z') aufgetragen (Abbildung 7-9). Konventionsgemäß wird der Imaginärteil immer negativ dargestellt. In der Auftragung nach Nyquist ist die gemessene Impedanz oder die Frequenz nicht mehr direkt ablesbar. Die Impedanz ergibt sich als Länge des Vektors vom Ursprung zum gewählten Messpunkt. Der Phasenwinkel ergibt sich als Winkel, den dieser Vektor mit der x-Achse einschließt.

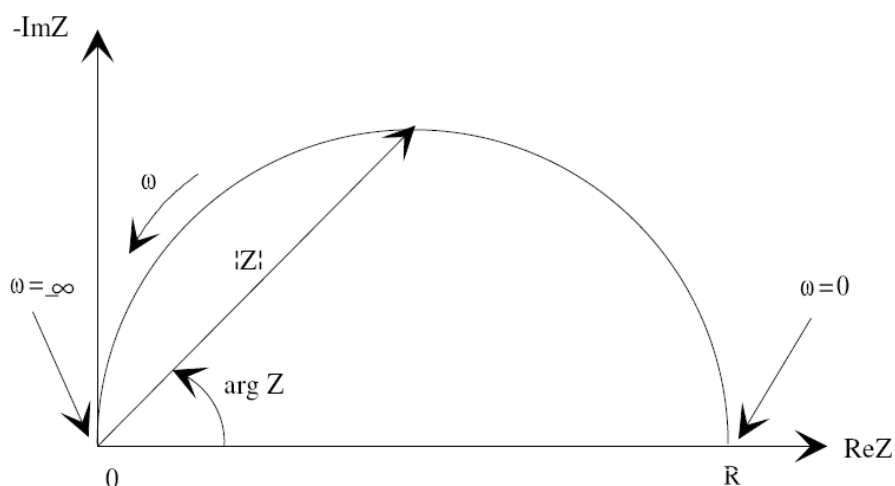


Abbildung 7-9 Auftragung nach Nyquist oder Nyquist-Plot).

Um Aussagen über das untersuchte elektrochemische System zu erhalten, müssen die in den Auftragungen nach Bode oder Nyquist erhaltenen Messwerte ausgewertet, d.h. simuliert, werden. Dazu gibt es im Wesentlichen zwei Strategien:

1) Methode der Ersatzschaltbilder

In der Methode der Ersatzschaltbilder wird das untersuchte System so gut wie möglich durch die Kombination von idealen, elektrischen Einzelbausteinen (dazu gehören unter anderem Kapazität C_d und Widerstand R) dargestellt. Beispielhaft wird dies im Folgenden für das am häufigsten verwendete Ersatzschaltbild einer Elektrodenreaktion, der Randles-Zelle, erläutert (Abbildung 7-10, Seite 213). Eine Randles-Zelle ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Für eine chemische Reaktion muss der Sauerstoff zuerst den Widerstand in der Elektrolytlösung überwinden (Symbol R_{el}). Anschließend muss er durch eine Diffusionsschicht diffundieren (häufig repräsentiert durch

W oder Z_w : **Warburg Impedanz**), bevor es an der Elektrode selbst zur Reaktion, d.h. einem Austausch von Elektronen zwischen Elektrode und Ionen kommt. Dieser Austausch erfordert eine Aktivierungsenergie, was im Ersatzschaltbild durch einen Durchtrittswiderstand (R_{ct}) repräsentiert wird. Eine Doppelschicht gleicht in ihrem Verhalten einem Kondensator und wird daher durch die Einführung einer Kapazität (C_d oder C_{dl}) parallel zu R_{ct} im Ersatzschaltbild repräsentiert.

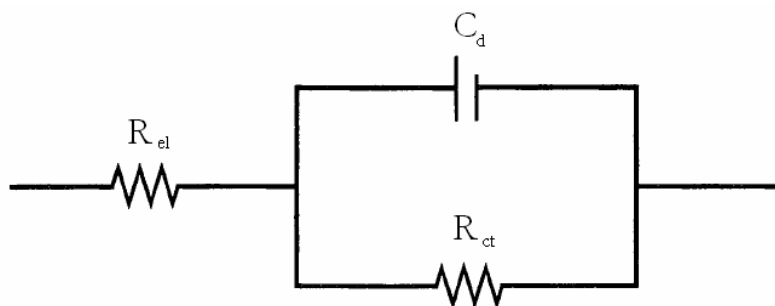


Abbildung 7-10 Randles-Zelle als Kombination von ideal elektrischen Einzelbausteinen (Annahme einer rein kinetischen Kontrolle, d.h. Wegfall der Warburg-Impedanz).

Durch Verwendung der physikalischen Zusammenhänge zwischen Impedanz und den einzelnen elektrischen Idealbausteinen, lässt sich für das bestimmte Ersatzschaltbild dann der Wert der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz bestimmen. Das dabei erhaltene Impedanzspektrum sollte dasselbe frequenzabhängige Impedanzverhalten wie das untersuchte System aufweisen.

Für eine Randles-Zelle ergibt eine Auftragung nach Nyquist einen Halbkreis, aus dem sich dann die Größen des Ersatzschaltbildes quantitativ bestimmen lassen.

Der Zusammenhang zwischen den Größen eines Ersatzschaltbildes und ihrer Bestimmung im aufgenommenem Impedanzspektrum ist für eine vereinfachte Randles-Zelle (kein Diffusionswiderstand, Reaktion rein kinetisch kontrolliert) am Beispiel eines Nyquist-Plots in Abbildung 7-11 auf Seite 214 gezeigt.

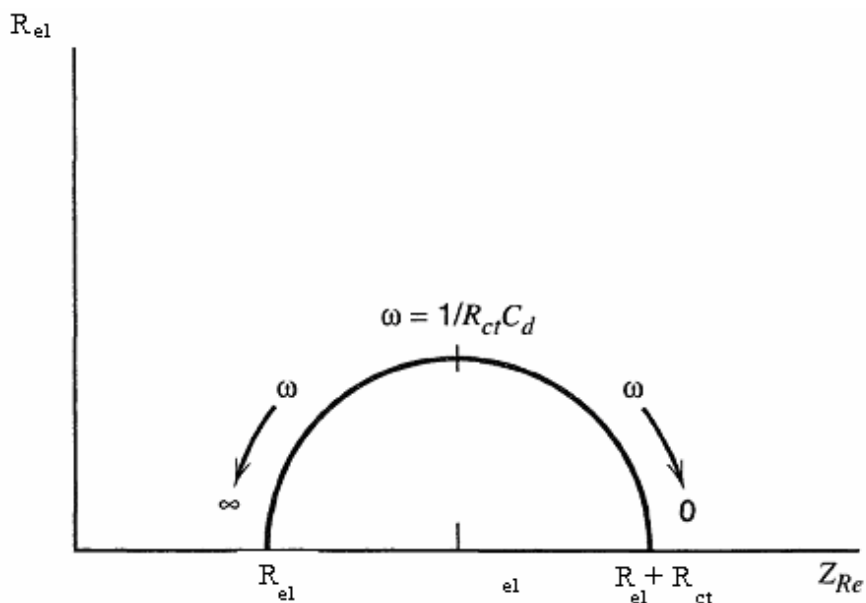


Abbildung 7-11 Zusammenhang zwischen Impedanzspektrum (Nyquist-Plot) und der Größen der ideal elektrischen Einzelbausteine für die Randles-Zelle aus Abbildung 7-10, Seite 213 (Annahme: kein Diffusionskontrollierter Anteil; rein kinetische Kontrolle).

Die Methode der Ersatzschaltbilder hat jedoch zwei wesentliche Nachteile: Zum einen kann das Frequenzverhalten und das aufgenommene Impedanzspektrum durch unterschiedliche Ersatzschaltbilder wiedergegeben werden, wodurch die Interpretation nicht eindeutig ist. Zum anderen müssen die Kombinationen der idealen Einzelbausteine nicht zwingend die ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse widerspiegeln.

Daher hat sich eine zweite Methode zur Auswertung und Interpretation von Impedanzspektren etabliert.

2) Kinetische Analyse der Impedanz

Eine eindeutige und den physikalisch-chemischen Prozessen gerecht werdende Methode ist die kinetische Analyse der Impedanz. Bei dieser Methode wird das Impedanzverhalten aus den aufgestellten Reaktionsmechanismen (der Elektrodenkinetik) des Systems theoretisch hergeleitet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Analyse der Impedanzspektren ausschließlich über die Methode der Ersatzschaltbilder, da die Kinetik der Sauerstoffreduktion, die ein wesentlicher Bestandteil der kinetischen Analyse ist, bisher nicht völlig aufgeklärt und zudem komplex ist.

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass ein Impedanzspektrum sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen liefert. Aus der Form des Impedanzspektrums werden qualitative Informationen über Mechanismus, Kinetik, Struktur und Topologie erhalten, während die Zahlenwerte der Impedanzelemente (Widerstand, Kapazität und Diffusionsparameter) quantitative Aussagen enthalten.

7.1.4 Elektrochemisch induzierte Pulsabscheidung

Die elektrochemisch induzierte Pulsabscheidung ist eine vielseitige und elegante Methode zur Abscheidung elektrochemischer Substanzen auf Oberflächen (z.B. einer Elektrode).¹⁹³⁻¹⁹⁵ Die Technik basiert auf der elektrochemischen Oxidation (oder Reduktion) eines geeigneten Metallhaltigen Monomers, das sich dadurch in Form eines polymeren Films auf der Oberfläche abscheidet. Der gebildete Film hat dabei die gleichen Eigenschaften wie das eingesetzte Monomer, wohingegen die Stabilität und Aktivität erhöht ist.^{196,197}

Grundvoraussetzung für die Abscheidung ist die Bestimmung des Oxidationspotenzials des eingesetzten Monomers. Hierzu wird das Monomer in Lösung gebracht und aus den aufgenommenen Zyklovoltammogrammen die Potenziale für die Oxidation (oder Reduktion) bestimmt. Für die eigentliche elektrochemische Abscheidung gibt es zwei Möglichkeiten: Die erste besteht in der Aufnahme von Zyklovoltammogrammen in einem definierten Potenzialbereich, wobei die eine Potenzialgrenze durch das Oxidationspotenzial des Monomers vorgegeben ist. Mit zunehmender Zahl der Potenzialdurchläufe wird mehr Polymerfilm erzeugt. Die zweite Art ist die gepulste Abscheidung. Hierbei wird nicht mehr ein gesamter Potenzialbereich gescannt, sondern nur bestimmte Potenziale.

Trotz der vielschichtigen Anwendungen dieser Methoden ist der Mechanismus der Abscheidung noch nicht vollständig aufgeklärt. Am Beispiel von Pyrrol- und Anilin-Derivaten konnte gezeigt werden, dass der erste Schritt die oxidative Bildung eines Radikal-Kations des eingesetzten Monomers war.¹⁹⁸ Dieses lagerte sich mit einem weiteren Radikal-Kation zu einem Dimer zusammen, dass der Ausgangspunkt für weitere Oxidations- und Kupplungsschritte war.

Okunola et al. konnten zeigen, dass die elektrochemisch induzierte Pulsabscheidung nicht nur zur Abscheidung von Metallen auf Oberflächen verwendet werden kann, sondern auch zur Modifizierung von MWCNTs mit elektrokatalytisch aktiven makrozyklischen Verbindungen, wie Metallporphyrinen und Metallphthalocyaninen, eingesetzt werden kann.¹⁷⁷

7.2 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

BET	B runauer, E mmett u. T eller; Methode zur Bestimmung der Oberfläche eines Katalysators
BP	B lack- P earls, Kohlenstoff-Träger
(N-)CNT	(Stickstoffhaltige-) C arbon- N anotubes, stickstoffhaltige Kohlenstoffnanoröhren
CV	Z yklovoltammetrie
CVD	C hemical v apor d eposition, chemische Gasphasen-(Dampfphasen)-Abscheidung
DMF	D imethylformamid
DMFC	D irect m ethanol f uel c ell, Methanol Brennstoffzelle
EIS	E lectrochemical i mpedance s pectroscopy, Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
EXAFS	E xtended X -ray- a bsorption f ine s tructure analysis, erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse
FeAc	Eisenacetat
Fe(phen) ₃	Eisenphenanthrolin
FeTMPP-Cl	Eisen- T etra- M ethoxy- p henyl P orphirin- C hlorid (5, 10, 15, 20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H, 23H-porphirine-chlorid)
FC	F uel C ell, Brennstoffzelle
FT-IR	F ourier- T ransformation- I nfrarot-Spektroskopie
GC	G lassy c arbon, Glaskohlenstoff
M/N-C	Allgemeine Bezeichnung für Elektrokatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen, die Abkürzungen stehen für die zur Synthese notwendigen Bestandteile Kohlenstoff C ., Stickstoff N und Übergangsmetall M
(N-)MWCNTs	(stickstoffhaltige-) M ulti- W alled C arbon- N anotubes, stickstoffhaltige mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
ORR	O xygen r eduction r eaction, Sauerstoffreduktionsreaktion
PEM	P olyelectrolyte m embrane, Elektrolyt-Membran
phen	1,10- P henanthrolin
R(N)HE	R eference h ydrogen e lectrode, Normalwasserstoffelektrode H ₂ /H ⁺ (E°= 0 V)
rpm	rounds per minute, Umdrehungsgeschwindigkeit
R(R)DE	R otating (r ing) d isc e lectrode, Rotierende (Ring)-Scheibenelektrode
RT	Raumtemperatur
SD	S ite d ensity, Anzahl der Aktivzentren eines Katalysators
SECM	S canning E lectrochemical M icroscopy
(ToF)-SIMS	(Time of Flight)-Secondary ion Mass Spectroscopy, Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
SKT	Skalenteile am Rotameter
SWCNTs	S ingle W alled C arbon- N anotubes, einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren
TBABF	T etrabutylammoniumtetrafluoroborat
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskopie

Anhang

TGA-MS	Thermogravimetrische Analyse, Thermogravimetrie mit gekoppeltem Massenspektrometer
Gew.-%	Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Röntgenfluoreszenzspektroskopie

B		Levich-Konstante
c_o	mol/l	Konzentration
C	μF	Kapazität
C_{ct}/C_d	μF	Doppelschichtkapazität
δ	μm	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d_i	nm	Innendurchmesser MWCNT's
d_a	nm	Außendurchmesser MWCNT's
E	V	Potenzial
E^0	V	thermodynamisches Gleichgewichtspotenzial
f	1/s	Frequenz
F	$F = 964853 \text{ A*s*mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
l	μm	Länge der MWCNT's
η	mV	Überspannung
η_{diff}	mV	Diffusionsüberspannungen durch Hemmungen im Stofftransport
η_D	mV	Durchtrittsüberspannungen durch Hemmungen beim Ladungsdurchtritt
η_{ad}	mV	Adsorptionsüberspannungen durch gehemmte Adsorption
η_R	mV	Reaktionsüberspannungen durch vor- und nachgelagerte Reaktionsschritte
i	mA	(Reduktions)-Strom
i_{dif}	mA	Diffusionsanteil des Stromes
i_{kin}	mA	Kinetischer Anteil des Stromes
j	mA/cm^2	Stromdichte
j_{dif}	mA/cm^2	Diffusionsanteil der Stromdichte
j_{kin}	mA/cm^2	Kinetischer Anteil der Stromdichte
n		Elektronenzahl
Φ		Phasenverschiebung
R	Ω	Elektrischer Widerstand
R_{el}	Ω	Elektrolytwiderstand
R_{ct}	Ω	Widerstand
		Doppelschichtkapazität
t	min oder h	Zeit
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T_{pyr}	$^{\circ}\text{C}$	Pyrolysetemperatur
U	rpm	Umdrehungsgeschwindigkeit

Anhang

v	mV/s	Vorschubgeschwindigkeit
V^o	L/h	Volumenstrom
ω	s ⁻¹	Winkelgeschwindigkeit
Z		Impedanz
Z_w/W		Warburg Impedanz

8 Literatur

- 1 Broschüre der Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V. zum Thema: *Stationäre Brennstoffzellen*, **2005**.
- 2 H. Alt, *Nature*, **2001**, *414*, 345-352.
- 3 M. Bron, W. Xia, X. Chen, C. Jin, S. Kundu, T. Nagaiah, R. Chetty, T. Schilling, N. Li, W. Schuhmann, M. Muhler, *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, *81*, 581-589.
- 4 W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals*, Wiley, Chicester, **2003**.
- 5 M. Crooper, D. Geiger, D.M. Jollie, *J. Power Sources*, **2004**, *131*, 57-61.
- 6 C. Walkowiak, M. Müller, *Vortrag*, FH Darmstadt, **2005**.
- 7 <http://www.deutschebp.de/glossarylinks.do?contentId=7012358&alphabetId=1055067&categoryId=9006055>.
- 8 H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Cat. B*, **2005**, *56*, 9-35.
- 9 B. Wang, *J. Power Sources*, **2005**, *152*, 1-15.
- 10 L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, *J. Power Sources*, **2006**, *156*, 171-182.
- 11 Y. Feng, N. Alonso-Vante, *Phys. Stat. sol.*, **2008**, *245*, 1792-1806.
- 12 C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L.B. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 4937-4951.
- 13 J.H. Zagal, F. Bedioui, J.P. Dodelet, *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, Springer, New York, **2006**.
- 14 H. Jahnke, M. Schönbron, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.*, **1976**, *61*, 133-181.
- 15 M. Stelter, *Dissertation*, Technische Universität Chemnitz, **2001**.
- 16 P. Claus, *Vorlesung Technische Chemie*, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- 17 J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, **1998**.
- 18 V. P. Zhdanov, B. Kasemmo, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 1132-1136.
- 19 E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **1984**, *29*, 1527-1537.
- 20 B. Šljukic, C.E. Banks, R.G. Compton, *J. of the Iranian Chem. Soc.*, **2005**, *2*, 1-25.
- 21 A.B. Anderson, R.A. Sidik, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5031-5035.
- 22 M. Bron, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, *Fuel Cell Fundamental Syst.*, **2002**, *2*, 137-142.
- 23 H. Schulenburg, S. Stankov, V. Schünemann, J. Radnik, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 9034-9041.
- 24 C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley VCH, 3. Auflage, **1998**.
- 25 U. Kramm, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2009**.
- 26 J.P. Collmann, *Angew. Chemie*, **1994**, *106*, 1620-1639.
- 27 A.A. Tanaka, C. Fierro, D.A. Scherson, E.B. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3799-3807.
- 28 A.A. Tanaka, C. Fierro, D.A. Scherson, E.B. Yeager, *Mat. Chem. and Physics*, **1989**, *22*, 431-456.
- 29 Y. O. Su, T. Kuwana, S. M. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *288*, 177-195.
- 30 A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. a. R. van Veen, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 3141-3152.
- 31 A. B. Anderson, R. A. Sidik, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5031-5035.
- 32 D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **1980**, *25*, 1491-1496.
- 33 D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **1981**, *26*, 781-793.
- 34 D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, M. Vracar, *Electrochim. Acta*, **1980**, *29*, 1169-1170.
- 35 R.L.K. Matsumoto (Lanxide Technology Company, LP, Newark, Del.), US005686150A, **1997**.
- 36 K. Kourtakis (Media, PA, USA), US20060073966A1, **2006**.

- 37 P. Barbaro, P. Bert, C. Bianchini, G. Giambastiani, A. Tampucci, F. Vizza, WO2006005724A2, **2006**.
- 38 L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, *J. Power Sources*, **2006**, *156*, 171-182.
- 39 S. Maass, *J. Power Sources*, **2008**, *176*, 444-451.
- 40 X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources*, **2007**, *172*, 133-144.
- 41 X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources*, **2007**, *172*, 145-154.
- 42 Y. Yan, X. Wang, US20060088741A1, **2006**.
- 43 P. Strasser, *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, *81*, 573-580.
- 44 W. Schuhmann, M. Bron, C. Kulp, Ruhr-Universität Bochum, Deutschland) DE102008050577, **2009**.
- 45 R. Jasinski, *Nature*, **1964**, *201*, 1212-1213.
- 46 H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, *J. of Cat.*, **1973**, *28*, 8-19.
- 47 S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E.B. Yeager, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, *19*, 19-27.
- 48 G. Faubert, R. Cote, J.P. Dodelet, M. Lefevre, P. Bertrand, *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 2589-2603.
- 49 A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. A.R van Veen, E. Boellaard, A.M. van der Kraan, S. C. Tang, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12993-13001.
- 50 K. Wiesener, *Electrochim. Acta*, **1986**, *31*, 1073-1078.
- 51 R. Franke, D. Ohms, K. Wiesener, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *260*, 63-73.
- 52 G. Faubert, R. Cote, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Denes, P. Bertrand, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 341-353.
- 53 P. H. Matter, L. Zhang, U.S. Ozkan, *J. of Cat.*, **2006**, *239*, 83-96.
- 54 P. H. Matter, U.S. Ozkan, *Cat. Lett.*, **2006**, *109*, 115-123.
- 55 P.H. Matter, E. Wang, J.M.M. Millet, U.S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1444-1450.
- 56 P.H. Matter, E. Wang, M. Arias, E.J. Biddinger, U.S. Ozkan, *J. Mol. Cat. A*, **2006**, *264*, 73-81.
- 57 P.H. Matter, E. Wang, M. Arias, E.J. Biddinger, U.S. Ozkan, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 18374-18384.
- 58 S. Maldonado, K.J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 11375-11383.
- 59 S. Maldonado, K.J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 4707-4716.
- 60 S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, *Carbon*, **2006**, *44*, 1429-1437.
- 61 Z.R. Ismagilov, A.E. Shalayina, O.Y. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Y.A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Burgakov, E.N. Tkachev, *Carbon*, **2009**, *47*, 1922-1929.
- 62 P. Wang, Z. Wang, L. Jia, Z. Xiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 2730-2740.
- 63 Dissertation R.A. Messina, Technische Universität Berlin, **2009**.
- 64 N.P. Subramanian, X. Li, V. Nallathambi, S.P. Kumaraguru, H.C. Mercato, G. Wu, J.W. Lee, B.N. Popov, *J. Power Sources*, **2009**, *188*, 38-44.
- 65 J.A.R van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1981**, *77*, 2827-2843.
- 66 B. van Wingerden, J.A.R. van Veen, C.T.J. Mensch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1984**, *84*, 65-74.
- 67 A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *205*, 233-244.
- 68 J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, J.F. van Baar, *Electrochim. Acta*, **1988**, *33*, 801-804.
- 69 D.A. Scherson, S.L. Gupta, C. Fierro, E.B. Yeager, M.E. Kordesch, J. Eldridge, R.W. Hoffman, J. Blue, *Electrochim. Acta*, **1983**, *28*, 1205-1209.
- 70 E.B. Yeager, *Electrochim. Acta*, **1984**, *29*, 1527-1537.
- 71 D. Scherson, A.A. Tanaka, S.L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E.B. Yeager, *Electrochim. Acta*, **1986**, *31*, 1247-1258.
- 72 I.T. Bae, D.A. Tryk, D.A. Scherson, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4114-4117.

- 73 M. Lefevre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 8705-8713.
- 74 U.I. Koslowski, I.A. Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15356-15366.
- 75 F. Jaouen, S. Marcotte, J. P. Dodelet, G. Lindbergh, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 1376-1386.
- 76 M. Jain, S. Chou, A. Siedle, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 4179-4185.
- 77 M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet, *Science*, **2009**, *324*, 71-74.
- 78 F. Jaouen, M. Lefèvre, J.P. Dodelet, M. Cai, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5553-5558.
- 79 F. Charateur, F. Jaouen, S. Ruggeri, J.P. Dodelet, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 2925-2938.
- 80 C. Médard, M. Lefèvre, J.P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 3202-3213.
- 81 S.L. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, 3493-3499.
- 82 S.L. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, 889-897.
- 83 S. L. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell, *J. of Electroanal. Chem.*, **1999**, *462*, 63-72.
- 84 G.-Q. Sun, J.-T. Wang, S. Gupta, R.F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, 1025-1031.
- 85 M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, P. Bogdanoff, *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, *32*, 211-216.
- 86 M. Bron, J. Radnik, M.F. Erdmann, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *535*, 113-119.
- 87 M. Lefevre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 11238-11247.
- 88 L. Zhang, K. Lee, C.W.B. Bezerra, J. Zhang, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 6631-6636.
- 89 H. Wang, R. Cote, G. Faubert, D. Guay, J.P. Dodelet, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2042-2049.
- 90 F. Jaouen, S. Marcotte, J.P. Dodelet, G. Lindbergh, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 1376-1386.
- 91 F. Jaouen, F. Charreteur, J.P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, A689-A698.
- 92 F. Jaouen, J.P. Dodelet, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5963-5970.
- 93 F. Jaouen, A.M. Serventi, M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5971-5976.
- 94 S. Ruggeri, J.P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, B761-B769.
- 95 D. Villers, X. Jacques-Bedard, J.P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A1507-A1515.
- 96 K. Sawai, N. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A2132-A2137.
- 97 Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, *Appl. Cat. B*, **2008**, *79*, 89-99.
- 98 A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. van Veen, S.C. Tang, *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*, 379-386.
- 99 A. Garsuch, R. d'Eon, T. Dahn, O. Klepel, R.R. Garsuch, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, *155*, B236-B243.
- 100 D. Ohms, S. Herzog, R. Franke, V. Neumann, K. Wiesener, *J. Power Sources*, **1992**, *38*, 327-334.
- 101 R. Côté, G. Lalande, G. Faubert, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Dénès, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, 2411-2418.
- 102 T.E. Wood, Z. Tan, A.K. Schmoedel, D.O. O'Neill, R. Atanasoski, *J. Power Sources*, **2008**, *178*, 510-516.
- 103 A.C. Greenwald, V. Jalan (Gas Research Institute, Chicago, Ill, USA), US005476826A, **1995**.
- 104 R. Chetty, S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhler, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 4208-4215.
- 105 S. van Dommele, A.R. Izquierdo, R. Brydson, K.P. de Jong, *Carbon*, **2008**, *46*, 138-148.
- 106 C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, F. Xu, *Carbon*, **2004**, *42*, 2625-2633.
- 107 C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marquez H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources*, **2007**, *173*, 891-908.
- 108 I. Herrmann, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2005**.
- 109 G. Lalande, R. Côté, G. Tamizhmani, D. Guay, J.P. Dodelet, L.D-Bailey, L.T. Wenig, P. Bertrand, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2635-2646.
- 110 S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56-58.

- 111 S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, *363*, 603-605.
- 112 D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, A. Beyers, *Nature*, **1993**, *363*, 605-607.
- 113 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Pirnenta, *Eur. Phys. J. D.*, **1999**, *9*, 69-75.
- 114 R. Rosen, W. Simemding, C. Debbault, H. Shimoda, L. Stoner, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*, 1668-1670.
- 115 M.J. Esplandiu, M. Pacios, E. Bellido, M. del Valle, *Z. Phys. Chem.*, **2007**, *221*, 1161-1173.
- 116 H.P. Monner, S. Mühle, P. Wierach, J. Riemenschneider, *Adaptronic Congress*, **2003**.
- 117 Spektrum der Wissenschaft Spezial zum Thema: *Nanotechnologie*, **2/2001**.
- 118 P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Cat. A*, **2003**, *253*, 337-358.
- 119 C.H. See, A.T. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 997-1012.
- 120 M. Paradise, T. Goswami, *Mat. and Design*, **2007**, *28*, 1477-1489.
- 121 M.T. Martinez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, W.K. Maser, *Nanotechnology*, **2003**, *14*, 691-695.
- 122 K.B. Shelimov, R.O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C.B. Huffman, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *282*, 429-434.
- 123 P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, *Carbon*, **2008**, *46*, 2003-2025.
- 124 www.baytubes.com
- 125 W. Xu, X. Zhou, C. Liu, W. Xing, *Electrochem. Comm.*, **2007**, *9*, 1002-1006.
- 126 A.F. Holloway, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, L. Shao, M.L.H. Green, *J. Solid. State Electrochem.*, **2008**, *12*, 1337-1348.
- 127 C.E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S.J. Wilkins, R.G. Compton, *Angew. Chemie*, **2006**, *118*, 2595-2599.
- 128 X. Ji, C.E. Banks, A. Crossley, R.G. Compton, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, *7*, 137-144.
- 129 C.E. Banks, T.J. Davies, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Chem. Comm.*, **2005**, 829-841.
- 130 V.V. Strelko, V.S. Kuts, P.A. Thrower, *Carbon*, **2000**, *38*, 1499-1503.
- 131 V.V. Strelko, N.T. Kartel, I.N. Dukhno, V.S. Kuts, R.B. Clarkson, B.M. Odintsov, *Surf. Sci.*, **2004**, *548*, 281-290.
- 132 R.A. Sidik, A.B. Anderson, N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 1787-1793.
- 133 F.R. Reinoso, *Carbon*, **1998**, *36*, 159-175.
- 134 W. Xia, R. Naumann d'Alnoncourt, M. Muhler, *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, *79*, 721-728.
- 135 C-C. Chen, C-F. Chen, C-M. Chen, F-T. Chuang, *Electrochem. Comm.*, **2007**, *9*, 159-163.
- 136 X. Li, I-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 5250-5258.
- 137 Z-F. Ma, X-Y. Xie, X.X. Ma, D.Y. Zhang, Q. Ren, N. Heß-Mohr, V.M. Schmidt, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 389-394.
- 138 J-S. Ye, X. Liu, H-F. Cui, W-D. Zhang, F-S. Sheu, T.M. Lim, *Electrochem. Comm.*, **2005**, *7*, 249-255.
- 139 W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler, *Carbon*, **2009**, *47*, 919-922.
- 140 P.V. Lakshminarayanan, H. Toghiani, C.U. Pittman Jr., *Carbon*, **2004**, *42*, 2433-2442.
- 141 I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon*, **2005**, *43*, 3124-3131.
- 142 G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.P. Dodelet, E. Sacher, *Carbon*, **2008**, *46*, 196-205.
- 143 S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 16869-16878.
- 144 C-H. Li, K-F Yao, J. Liang, *Carbon*, **2003**, *41*, 858-860.

- 145 N. Alexeyeva, K. Tammeveski, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **2007**, *10*, F18-F21.
- 146 Z.-J. Liu, Z.-Y. Yuan, W. Zhou, L.-M. Peng, Z. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 2518-2521.
- 147 D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1105-1136.
- 148 R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic, J.-L. Duvail, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 610-617.
- 149 T.G. Ros, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Eur. Chem.*, **2002**, *8*, 2868-2878.
- 150 L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Carbon*, **2006**, *44*, 3293-3301.
- 151 T. Ebbesen, A. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature*, **1994**, *367*, 519-
- 152 H. Hiura, T. Ebbesen, T. Tanigaki, *Adv. Mat.*, **1995**, *7*, 275-276.
- 153 K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, Y. Gogotsi, *J. Nanoparticle Res.*, **2006**, *8*, 615-625.
- 154 S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye, Y. Gogotsi, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *402*, 422-427.
- 155 S. Osswald, E. Flahaut, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1523-1533.
- 156 K.J.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K.H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Comm.*, **2008**, *10*, 1144-1147.
- 157 S. Subramoney, *Adv. Mat.*, **1998**, *10*, 1157-1171.
- 158 K.P. de Jong, J.W. Geus, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **2000**, *42*, 481-510.
- 159 M.M. Walczak, N.T. Flynn, *J. Electroan. Chem.*, **1998**, *441*, 43-49.
- 160 S.M. Chen, *J. Electroan. Chem.*, **1996**, *401*, 147-154.
- 161 S.P. Chai, S.H.S. Zein, A.R. Mohamed, *Carbon*, **2007**, *45*, 1535-1541.
- 162 A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, E.I. Kauppinen, *Carbon*, **2005**, *43*, 2251-2257.
- 163 F.L. Juan, H.J. Ryu, *Nanotechnology*, **2004**, *15*, S596-S602.
- 164 Y. Liang, J. Li, S.Z. Wang, X.Z. Fu, Q.C. Xu, J.D. Lin, D.W. Liao, *Catal. Lett.*, **2008**, *120*, 236-243.
- 165 Y. Yao, K.K. Shiu, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *387*, 303-309.
- 166 R. Verdejo, S. Lamoriniere, B. Cottam, A. Bismarck, M. Shaffer, *Chem. Comm.*, **2007**, 513-515.
- 167 S.M. Golabi, J.B. Raoof, *J. Electroan. Chem.*, **1996**, *416*, 75-82.
- 168 J.H. Zhou, Z.J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.C. Dai, W.K. Yuan, *Carbon*, **2007**, *45*, 785-796.
- 169 M.S. Shaffer, X. Fan, A.H. Windle, *Carbon*, **1998**, *36*, 1603-1612.
- 170 W. Zhang, Y. Xia, J. Ju, L. Wang, Z. Fang, M. Zhang, *Solid State Comm.*, **2003**, *126*, 163-166.
- 171 D.R. Miller, J.R. Holst, E.G. Gillan, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2767-2774.
- 172 D.R. Miller, D.C. Swenson, E.G. Gillan, *JACS*, **2004**, *126*, 5372-5373.
- 173 E. Kroke, M. Schwarz, V. Buschmann, G. Mische, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mat.*, **1999**, *11*, 158-161.
- 174 G. Wie, J.S. Wainright, R.F. Savinell, *J. New Mat. for Electrochem.*, **2000**, *3*, 121-129.
- 175 K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke, *Mat. Chem. And Phys.*, **1989**, *22*, 457-475.
- 176 T. Schilling, A. Okunola, J. Masa, W. Schuhmann, M. Bron, *Electrochim. Acta*, printed.
- 177 A. Okunola, B. Kowalewska, M. Bron, P.J. Kulesza, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 1954-1960.
- 178 S. Pylypenko, S. Mukherjee, T.S. Olson, P. Atanasov, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 7875-7883.
- 179 C. Heitner-Wirguin, *J. Membran Science*, **1996**, *120*, 1-33.
- 180 A. Salimi, H.M. Khezri, R. Hallay, S. Zandi, *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 6097-6105.
- 181 C.W. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, J. Zhang, Z. Shi, A.L.B. Marques, E.P. Marques, S. Wu, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 7703-7710.
- 182 G. Lalande, G. Faubert, R. Côte, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Wenig, P. Bertrand, *J. Power Sources*, **1996**, *61*, 227-237.

Literatur

- 183 P. Gouérec, A. Biloul, O. Contamin, G. Scarbeck, M. Savy, J. Riga, L.T. Weng, P. Bertrand, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 422, 61-75.
- 184 O. Ikeda, H. Fukuda, H. Tamura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 1561-1573.
- 185 T.C. Sheng, B. Rebenstorf, A. Widelöv, R. Larsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 477-482.
- 186 K. Obabayashi, O. Ikeda, H. Tamura, *Chem. Lett.*, **1982**, 1659-1662.
- 187 R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D.S. Su, *Chem. Commun.*, **2008**, 4891-4893.
- 188 G. Faubert, G. Lalande, R. Côte, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Wenig, P. Bertrand, G. Dénès, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 1689-1701.
- 189 B.R. Puri, *Carbon*, **1966**, 4, 391-400.
- 190 P. Gouérec, M. Savy, J. Riga, *Electrochim. Acta*, **1997**, 43, 743-753.
- 191 A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., J. Liu, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 321, 292-296.
- 192 R. Jiang, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 305, 171-184.
- 193 A. Deronzier, J.C. Moutet, *Accounts Chem. Res.*, **1989**, 22, 249-255.
- 194 D. Curran, J. Grimshaw, S.D. Perera, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 391-404.
- 195 T.A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- 196 E. Balasubramaniam, G. Ramachandraiah, P. Natarajan, C. Biedcharreton, J. Devynck, F. Bedioui, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 625-629.
- 197 G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J.P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 352, 181-195.
- 198 F. Bedioui, J. Devynck, C. Biedcharreton, *Accounts Chem. Res.*, **1995**, 28, 30-36.

Thorsten Schilling
Haardtring 286

64295 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 20. 05. 2010

Thorsten Schilling

Thorsten Schilling

Haardtring 286

64295 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 20. 05. 2010

Thorsten Schilling

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thorsten Schilling
Wohnhaft in: Haardtring 286, 64295 Darmstadt
Geburtsdatum: 19.11.1979
Geburtsort: Darmstadt

Bildungsgang

1981 – 1986	Grundschule (Friedrich Ebert-Grundschule, Darmstadt)
1990 – 1999	Gymnasium (Lichtenbergschule-Gymnasium, Darmstadt, Schulabschluss 1999 (allgemeine Hochschulreife)
1999 – 2000	Zivildienst, Altersheim, Darmstadt
10/2000 – 04/2006	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
10/2005 – 04/2006	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Claus zum Thema Autoabgaskatalyse, Technische Chemie II, Technische Universität Darmstadt Thema: „Evaluierung eines Messstands für pulverförmige Autoabgaskatalysatoren und Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Präparation für Pulverkatalysatoren durch Variation der Precursoren, Träger und Nachbehandlung“
05/2006 – 05/2009	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Claus zum Thema Elektrokatalyse, Technische Chemie II, Technische Universität Darmstadt Thema: „Eisen-Stickstoff-modifizierte, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren für die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff“
08/2009 – 01/2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann, Analytische Chemie-Elektroanalytik und Sensorik, Ruhr-Universität Bochum.
Seit 03/2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Bron, Technische Chemie I, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Darmstadt, den 20. 05. 2010